مقدمة
لأساسيات علم الديناميكا الحرارية الإحصائية

(لطلبة كليات العلوم والهندسة والتربية)

تأليف
دكتور عبد الرحمن فكرى حسن
أستاذ الفيزياء النووية والطاقة العالية
كلية الهندسة - جامعة عين شمس

١٩٩٩

الناشر "مؤسسة الأهرام"

تم طبعه فى
دار حمدى والحكيم

مقدمة
لأساسيات علم الديناميكا الحرارية الإحصائية

(لطلبة كليات العلوم والهندسة والتربية)

تأليف
دكتور عبد الرحمن فكري حسن
أستاذ الفيزياء النووية والطاقة العالية
كلية الهندسة - جامعة عين شمس

١٩٩٩

الناشر "مؤسسة الأهرام"

تم طبعه في
دار حمدي والحكيم

مقدمـــــه

بسم الله الرحمن الرحيم وبه نستعين
الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين
واستغفره سبحانه وتعالى واتوب اليه

نواة الكتاب الحالى كانت مجموعة المحاضرات التى وفقنى الله سبحانه وتعالى فى القائها على طلبة كلية العلوم وكلية الهندسة (جامعة عين شمس) وكلية العلوم بجامعة الكويت وكلية العلوم التطبيقية بجامعة ام القرى بمكة المكرمة والتى بدأتها فى عام ١٩٦٦.

والكتاب مقسم الى سبعة أبواب : الأول منها يناقش نظرية الحركة للغازات المثالية ثم يقارن نتائج هذه النظرية بنموذج فان در فالز . والباب الثانى يستكمل عرض بعض مفاهيم نظرية الحركة لاستنتاج قانون ماكسويل لتوزيع جزيئات الغاز المثالى تبعا للسرعة والطاقة للحركة الانتقالية . والباب الثالث يناقش القانون الأول للديناميكا الحرارية واستخداماته بخصوص الحرارة النوعية للغازات فى اطار فرض بولتزمان لتجزئ الطاقة ومقارنة النتائج النظرية بالقياسات التجريبية . ثم يبدأ الباب الرابع فى دراسة القانون الثانى للديناميكا الحرارية وترسيخ مفهوم دالة ضابطه التغير الديناميكى الحرارى (دالة الانتروبيا) ويتم استنتاج علاقة بولتزمان التى تربط بين دالة الانتروبيا والاحتمالية الديناميكية الحرارية .

وفى الباب الخامس يتم عرض علاقات ماكسويل التى تربط باسلوب رياضى تفاضلى الدوال الديناميكية الحرارية المختلفة ببعضها . ثم يبدأ فى الباب السادس عرض المفاهيم الاحصائية ويتم استنتاج كل من القانون الاحصائى لماكسويل وبولتزمان – القانون الاحصائى لبوز وأينشتاين – القانون الاحصائى لفيرمى وديراك . وذلك فى اطار مفاهيم فيزياء ميكانيكا الكم . وينتهى الكتاب بموجز لبعض التطبيقات لكل من هذه القوانين

الاحصائية الثلاثة بداية باستنتاج الدوال الديناميكية الحرارية بدلالة "دالة بولتزمان للتجزئ" ثم بعض الخصائص الحرارية للبلورات وبعدها يتم مناقشة موضوع اشعاع الجسم التام السواد ثم ينتقل لمناقشة خصائص غاز فيرمى وديراك "الحر" داخل المعادن واستنتاج بعض الدوال الديناميكية الحرارية وأخيرا يناقش اسلوب باولى لتفسير بعض الخصائص المغناطيسية لبعض المعادن فى هذا الاطار .

ولو ان قانون بوز واينشتاين وقانون فيرمى وديراك لها العديد من التطبيقات فى مجال الفيزياء النووية وفيزياء الجسيمات الاولية لم يتم محاولة سرد امثلة لذلك فى الكتاب الحالى حيث تم مناقشة بعض هذه المفاهيم فى كتاب "ميكانيكا الكم الجزء الثانى" .

والكتاب يحتوى على مجموعة أمثلة محلولة متنوعة المفاهيم بقدر الامكان قصد بها تعميق المفهوم العلمى والتطبيقى لبعض النقاط التى تم مناقشتها .

ولقد استفدت كثيرا من المراجع القيمة الزاخرة بها المكتبات المختلفة بجامعة عين شمس وجامعة الكويت وجامعة أم القرى وكذلك جامعة بريستول وجامعة لندن وجامعة جينيف والمركز الأوروبى للبحوث النووية بسويسرا . وأخص بالذكر مكتبة هندسة عين شمس التى وفقنى الله سبحانه وتعالى لاستخدام الثروة العلمية التى بها منذ نوفمبر ١٩٥٩.

والله سبحانه وتعالى أسأل ان يجعل من هذا الكتاب الفائدة العلمية والتطبيقية المرجوة وأن يمثل اضافة بسيطة للمكتبة العلمية العربية والمصرية بصفة خاصة ، كما اتوسل اليه سبحانه وتعالى ان يلهمنى ذكر قوله تعالى "وقل ربى زدنى علما" صدق الله العظيم.

عبد الرحمن فكرى حسن

٢٧ رجب ١٤١٩

١٦ نوفمبر ١٩٩٨

القاهرة

فهـــــرس

قائمة بالأمثلة المحلولة

قائمـــــة بالاشـــكال

قائمـــــة بالجـــــداول

الرموز اللاتينية التى ورد ذكر بعضها فى الكتاب الحالى

Alpha	α	ألفا	Theta	θ	ثيتا	Rho	ρ	رو
Beta	β	بيتا	Kappa	K	كابا	Sigma	σ, Σ	سيجما
Gamma		جاما	Lamda	λ, Λ	لمدا	Tau	τ	تو
Delta	δ, Δ	دلتا	Mu	μ	ميو	Phi	φ, ϕ, Φ	فاى
Epsilon	$\in$	إيسيلون	Xi	ξ	إكساى	Chi	χ	كاى
Zeta	ζ	زيتا	Pi	π	باى	Psi	ψ, Ψ	إبساى
Eta	η	أيتا	Nu	ν	نيو	Omega	ω, Ω	أوميجا

قائمة ببعض الثوابت الفيزيائية

Sol. Con.	= 495	Watt (W).m^{-2}	الثابت الشمسى
μ_{Earth}	$= 6.4 \times 10^{21}$	$J.m^2.Wb^{-1}(Amp.m^2)$	العزم المغناطيسى للأرض
μ_{el}	$= 9.28 \times 10^{-32}$	$J.m^2.Wb^{-1}(Amp\ m^2)$	العزم المغناطيسى للالكترون
J	= 4.19	$J.Cal^{-1}$	المكافئ الميكانيكى الحرارى
L_w	= 79.7	Cal,gm^{-1}	الحرارة الكامنة لانصهار الجليد
L_{vap}	= 540	Cal,gm^{-1}	الحرارة الكامنة لتصعيد البخار
σ	$= 5.67 \times 10^{-8}$	$W.m^{-2}.^{\circ}K^{-4}$	ثابت استيفان وبولتزمان
G	$= 6.67 \times 10^{-11}$	$N.m^2.kg^{-2}$	ثابت الجاذبية
R	= 8.32	$J.mole^{-1}.^{\circ}K^{-1}$	ثابت الغاز العالمى
h	$= 6.63 \times 10^{-34}$	J.s.	ثابت بلانك
k	$= 1.38 \times 10^{-23}$	$J.^{\circ}K^{-1}$	ثابت بولتزمان
v_{sound}	= 331.4	$m.s^{-1}$.	سرعة الصوت فى الهواء ($O^{\circ}K$)
c	$= 3 \times 10^{8}$	$m.s^{-1}$.	سرعة الضوء فى الفراغ
$\in_o$	$= 8.85 \times 10^{-12}$	$Farad.m^{-1}$	سماحية الفراغ
e	$= 1.6 \times 10^{-19}$	Coul.	شحنة الالكترون
P_{atm}	$= 1.013 \times 10^{5}$	$N.m^{-2}$ (Pascal)	الضغط الجوى العيارى
N_{avo} (N_o)	$= 6.o2 \times 10^{23}$	$mole^{-1}$	عدد أفوجادرو

m_e	$= 9.1 \times 10^{-31}$	Kg.	كتلة الالكترون
m_p	$= 1.67 \times 10^{-27}$	Kg.	كتلة البروتون
ρ_{atm}	$= 1.293$	$Kg.m^{-3}$	كثافة الهواء الجوى(P_{atm}, 0°K)
ρ_w	$= 10^3$	$Kg.m^{-3}$	كثافة الماء
ρ_{Hg}	$= 1.36 \times 10^4$	$Kg.m^{-3}$	كثافة الزئبق
B_{Earth}	$= 5.7 \times 10^{-5}$	$Wb.m^{-2}$	متوسط شدة المجال المغناطيسى للأرض
M.T.S.R.P.	$= 3.92 \times 10^{26}$	W.	متوسط قدرة الاشعاع الشمسى الكلى
$\bar{\rho}_{earth\ material}$	$= 5.52 \times 10^3$	$Kg.m^{-3}$	متوسط كثافة مواد الكرة الأرضية
μ_o	$= 1.26 \times 10^{-6}$	$henrys.m^{-1}$	نفاذية الفراغ المغناطيسية
a_o	$= 5.25 \times 10^{-11}$	m.	نصف قطر ذرة الايدروجين تبعا لنموذج بوهر
r_E	$= 6\ 37 \times 10^9$	m.	نصف قطر "الكرة" الأرضية
$r_{earth\ orbit}$	$= 1.50 \times 10^{11}$	m.	متوسط نصف قطر مدار الأرض حول الشمس

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب الأول

المادة والطاقة ونظرية الحركة للغازات
(Matter, Energy, and the Kinetic Theory of Gases)

فى عام ١٩٠٥ اوضح العالم أنيشتاين[1] أن المادة والطاقة متكافئتان وعبّر عن ذلك بمعادلته المشهورة :

$$\Delta E = \Delta m.C^2 \qquad (1-1)$$

حيث : $c =$ سرعة الضوء فى الفراغ (metre/sec)

$\Delta m =$ كتلة المادة (Kg), $\Delta E =$ كمية الطاقة التى تكافئها (J)

أى أن مربع سرعة الضوء عبارة عن : $(c^2 = \Delta E/\Delta m)$ ويسترعى الانتباه فى هذه الصورة لمعادلة أنيشتاين ان الجانب الأيسر لها عبارة عن ثابت $(9 \times 10^{18}\ m^2/s^2)$ بينما الجانب الأيمن عبارة عن قسمة حدين كل حد منهما يوجد فى الطبيعة حولنا بصور عديدة : (هناك معادلة أخرى – بجانب معادلة (١-١) – تُعرف ايضا باسمه خاصة بالانبعاث الكهروضوئى "$h\nu = e\phi + (K.E)_e$" حيث $(h\nu)$ الطاقة الاشعاعية لفوتون

---

[1] Einstein

الضوء الساقط على السطح الذى ينبعث منه الالكترون منطلقا بطاقة حركة $(K.E)_e$ بينما $(e\phi)$ طاقة ربط هذا الالكترون مع ذرته الأم التى انطلق منها بفعل فوتون الضوء):

فالمادة (Δm) يمكن ان تتواجد فى الحالة الجامدة[١] أو فى صورة سائل أو غاز أو البلازما[٢].

وأيضا الطاقة (ΔE) يمكن ان تتواجد فى العديد من الصور ويعطِى جدول (١-١) بعض النماذج الشائعة لها . بينما يعطى جدول (١-٢) قيم بعض النماذج حولنا من الكتل وطاقات من مصادر متباينة .

وكما نعلم جميعا المادة فى أصغر صورها توجد على هيئة ذرات وجزئيات (لننس الآن مكوناتها من جسيمات اولية مِن الكترونات ونيوكليونات وكُوَارْكِس ... الخ). هذه الحقيقة العلمية أخذت عدة قرون لكى تتبلور النظريات الخاصة بها حتى أصبح مايعرف بالنظرية الجزيئية للغازات او نظرية الحركة للغازات هو النموذج الأقدر على تفسير الكثير من المشاهدات التجريبية الخاصة بالغازات عموما .

ولو أن هذا النموذج يعتمد على فروض مثالية – حتى يصبح من السهل التعامل رياضيا مع المعادلات الخاصة بها وبالتالى فهو يختص بما يطلق عليه الغاز المثالى[٣] إلاّ أن النتائج المستخلصة منه تشرح العديد من الظواهر والحقائق المرتبطة بالغازات الواقعية[٤] التى نتعامل معها يوميا .

Solid State [١]

Plasma [٢]

Ideal (Perfect) Gas [٣]

Real Gases [٤]

جـدول (١-١)

أمثلة لبعض نوعيات الطاقة

نوعية الطاقة	التعبير الرياضى	المقصود بالرموز فى التعبير الرياضى
طاقة حركة انتقالية	$(\frac{1}{2})\, mv^2$	m = كتلة الجسيم – v = سرعة الجسيم
طاقـــة حركـــة دورانية	$(\frac{1}{2})\, I\omega^2$	I = عزم القصور الذاتى للجسيم حول محور الدوران – ω = السرعة الزاوية
طاقة حركة ذبذبية	$2\,\pi^2 m f^2 x^2$	x = الازاحة الذبذبيـــة – f = الـتردد – m = الكتلة
طاقة وضع نتيجـة قـــوة الجاذبيـــة الارضية	Mgh	m = كتلة الجسم – g= عجلة الجاذبيـــة – h = ارتفاع الجسم عن سطح الارض
طاقة وضع نتيجـة قوة كهرستاتيكية	$(q_1 q_2)/(4\pi\epsilon_o r)$	q_1,q_2 = الشحنتين – r = المسافة بينـــهما – ϵ_o = سماحية الفراغ
طاقة وضع نتيجـة قوة مغناطيسية	$(\frac{1}{2})\, \mu_o B^2 V$	B = كثافة الفيـــض المغناطيســـى – μ_o = نفاذية الفراغ – V = حجم العينة
طاقة صوتية فـــى وحدة الحجوم	I/v	I = شدة الصوت – v = سرعة الصوت فـى الوسط

يُتبع

المقصود بالرموز فى التعبير الرياضى	التعبير الرياضى	نوعية الطاقة
N = عدد الفوتونات – υ = تردد الضوء – h = ثابت بلانك[1]	$N h \upsilon$	طاقة ضوئية
P = الضغط الثابت للغاز – (V_2-V_1) = التغير فى الحجم	$P(V_2 - V_1)$	طاقة يبذلها غاز عند تمدده
n = عدد الجرامات الجزيئية من الغاز – C_V = حرارة الغاز النوعية مع ثبوت حجمه – $(T_2 - T_1)$ = الارتفاع فى درجة الحرارة	$nC_v(T_2 - T_1)$	طاقة حرارية تكتسبها كمية من غاز مع ثبوت حجمه
I = شدة التيار الكهربى – V = فرق الجهد بين طرفى سلك التسخين – t = الزمن بالثانية – J = المكافئ الميكانيكى الحرارى	IVt/J	طاقة حرارية متولدة من تيار كهربى

[1] Planck

جـدول (١-٢)

قِيَم لبعض نماذج الكتل والطاقات

الكتلة بالكيلوجرام لامثلة متباينة من الجسيمات والاجسام	القيمة بالجول لامثلة من بعض النوعيات المختلفة للطاقة
كتلة الفوتون "الساكنة" ZERO	"طاقة حركة:"(متوسط) لجزئ اكسجين 10^{-21} عند درجة حرارة (293^oK)
كتلة الالكترون أو البوزيترون $9.1x10^{-31}$	طاقة سيارة ملاكى سرعتها ١٠٠ كيلومتر فى الساعة 10^6
كتلة الميون السالب او الموجب 1.87×10^{-28}	طاقة المد والجذر على سطح الارض خلال عام 10^{20}
كتلة البَيُون السالب او الموجب 2.55×10^{-28}	طاقة زلزال شدته ٧ ريختر "سبع" 10^{20}
كتلة ميزون ρ السالب $6.92x10^{-28}$	طاقة دوران الارض 10^{29}
كتلة البروتون 1.64×10^{-27}	"طاقة وضع" :
كتلة جزئ الايدروجين $3.34x10^{-27}$	ربط الكترون بذرة الايدروجين 10^{-18}
كتلة جزئ النيتروجين $4.68x10^{-26}$	ربط بروتون داخل نواه الذرة 10^{-13}
كتلة جزئ الاكسجين $5.34x10^{-26}$	انفلاق نواه يورانيوم 10^{-11}
كتلة جزئ بخار الماء $3.01x10^{-26}$	كتاب موجود على رف مكتبة 10

يُتبع

الكتلة بالكيلوجرام لامثلة متباينة من الجسيمات والاجسام	القيمة بالجول لامثلة من بعض النوعيات المختلفة للطاقة
كتلة جزئ ثانى اكسيد الكربون 7.34×10^{-26}	شخص يمشى أعلى كوبرى 8000
كتلة متر مكعب من الهواء الجوى 1.03×10^{0}	انفجار قنبلة نووية 10^{13}
كتلة متر مكعب من الماء 10^{3}	اندماجية نووية داخل الشمس 10^{34}
كتلة متر مكعب من الخرسانة $\approx 2.7 \times 10^{3}$	**طاقة اشعاعية:**
كتلة الكرة الارضية 5.3×10^{24}	اصغر قيمة تثير حاسة الابصار 10^{-18}
كتلة الشمس 1.99×10^{30}	تصل الكرة الارضية من الشمس 10^{25}
	طاقة كيميائية:
	احتراق عود كبريت 10^{3}
	احتراق ثلاث وجبات أكل متوسطة 10^{7}
	احتراق ٣ لتر بنزين 10^{8}

فروض نموذج النظرية الجزيئية (نظرية الحركة) للغازات :

نظرية الحركة للغازات عبارة عن نظرية خاصة بالمادة على المقياس الجزيئـــى[1] ويطلق عليه المقياس الميكروسكوبى[2] (لأن مثل هذه الجزيئات لايمكن للعين المجـــردة أن تراها والأمل فى امكانية رؤيتها فيما بعد بما يشبه المجهر او الميكروسكوب الالكـــترونى والتى اصبحت قدرة التحليل البصرى المتاحة فيه الآن كافية لرؤية جزئ الحمض النووى[3] فى الخلية الحية وكتلته فى حدود اربعين الف مرة قدر كتلة جزئ غاز الايدروجين) والتى بواسطتها يمكننا الحصول على نتائج خاصة بالمادة على المقياس الشامل الجماعى[4] والــذى يطلق عليه اسم المقياس الماكروسكوبى[5] .

وتعتبر نظرية الحركة للغازات اول نظرية احصائية[6] تفسر لنا مايســمى بالنتــائج الديناميكية الحرارية[7] المرتبطة بالمقياس الماكروسكوبى للمادة . ويعود الفضل لتطويرهـــا بالصورة الحالية للعديد مـــن العلمـــاء أمثـــال بِـيرْنُولى (١٧٠٠ – ١٧٨٢)[8]، بولتزمـــان (١٨٤٤-١٩٠٦)[9]، كلوزياس (١٨٢٢-١٨٧٧)[10] :

وتتلخص فروض هذه النظرية فيما يلى :

---

[1] Molecular Scale

[2] Microscopic Scale

[3] DNA Molecule

[4] Collective Scale

[5] Macroscopic Scale

[6] Statistical Theory

[7] Thermodynamic Results

[8] Bernoulli

[9] Boltzmann

[10] Clausius

(١) تحت الظروف العادية يتكون الغاز من عدد هائل من جسيمات تسمى جزيئات[١] (مع كل شهيق وكل زفير يتعامل كل منا مع حوالى (10^{19}) جزئ من الاكسجين ومثلهم من غاز ثانى اكسيد الكربون). وهذا العدد الهائل فى حركة عشوائية مستمرة وبسرعات متعددة منها الصغير ومنها الكبير ولكن الغاز ككل "مستقر" بمعنى عدم وجود اى حركة له فى اتجاه معين وهو داخل الوعاء المحتويه . كما انه فى حالة "اتزان ديناميكى" بمعنى ان خصائص مجموعة جزيئاته لاتتغير بتغير الزمن .

(٢) كل جزئ من جزيئات غاز محدد له كتلة معينة . ويتكون الجزئ إما من ذرة مفردة أو عدة ذرات تبعا لطبيعة الغاز نفسه .

(٣) حركة أى جزئ على حِده يتّبع قوانين نيوتن للحركة . وأثناء تحركها لاتؤثر الجزيئات بعضها على البعض الآخر إلا من خلال لحظة تصادم إثنين من الجزيئات ويتسم هذا التصادم بأنه مرن .

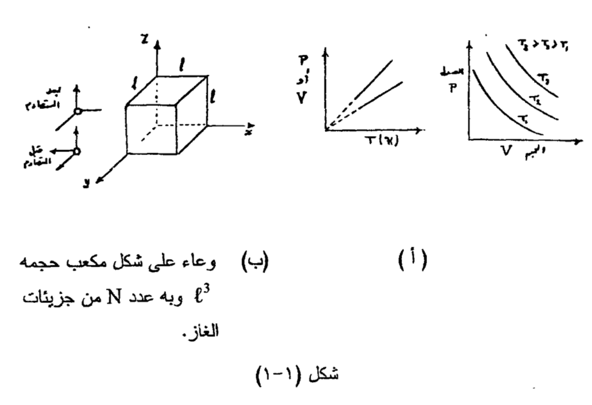
(٤) فى اطار نظرية الحركة يُعتبر كل جزئ كنقطة هندسية بمعنى اهمال أى حركة داخلية للذرات المكونة للجزئ . وكذلك اهمال مجموع الحجوم الفعلية لجزيئات الغاز بالنسبة لحجم الحيز الذى تتحرك فيه .

(٥) عدد التصادمات بين الجزيئات صغير بالنسبة لعدد الجزيئات ولذلك لاتمثل هذه التصادمات أى اقلاق لحالة الاتزان الديناميكى الحرارى للغاز .

---

[١] Molecules

استنتاج معادلة الحال[1] لغاز مثالى :



(أ)　　　　(ب) وعاء على شكل مكعب حجمه ℓ^3 وبه عدد N من جزيئات الغاز.

شكل (١-١)

(أ) نتائج تجارب بويل[2] وشارل[3] وجاى لوساك[4].

(ب) رسم توضيحى لوعاء يشتمل على كمية من غاز مثالى وأحد الجزيئات يصطـــدم بالجدار المنطبق على المستوى (y-z) .

---

[1] State equation

[2] Boyle

[3] Charles

[4] Gay Lussak

يُقصد بمعادلة الحال المعادلة العامة للغازات التى تربط بين ثــلاث مــن الــدوال الديناميكية الحرارية التى تخص الغاز هى حجمه (V) وضغطه (P) ودرجة حرارته (T) على تدريج كلفن[١].

وهذه المعادلة يمكن القول بأنها "تجريبية"[٢] بمعنى انه تم التوصـــل اليــها نتيجــة المشاهدات التجريبية . وقد تم ذلك على مراحل ففى (١٦٦٢) وجد بويل ان حجــم الغــاز (V) يتناسب عكسيا مع ضغطه (P) عند ثبوت درجة حرارتـــه . وفــى (١٨٠٠) وجــد شارل وجاى لوساك ان التغير فى (V) يتناسب طرديا مع التغير فى (T) عند ثبوت (P). ووجد جاى لوساك ايضا انه عند ثبوت (V) فان التغير فى الضغط يتناسب طرديــا مــع التغير فى درجة الحرارة . هذه النتائج التجريبية مجتمعة تعنى ان :

$$P.V / T = \text{constant} = n R \qquad (1\text{-}1)$$

حيث n عدد الجرامات الجزيئية فى عينة الغاز ، R الثابـــت العـــالمى للغــاز $(8.31\ J mol^{-1} K^{-1})$.

والآن لنفرض كمية من غاز مثالى عدد الجزيئات بها N فى وعاء علـــى هيئــة مكعب حجمه $(V = \ell^3)$. ولنفرض أن :

$$\begin{aligned}
v_1 &= \text{سرعة الجزئ رقم ١} = v_{1x}.\vec{i} + v_{1y}.\vec{j} + v_{1z}.\vec{k} \\
v_2 &= \text{سرعة الجزئ رقم ٢} = v_{2x}.\vec{i} + v_{2y}.\vec{j} + v_{2z}.\vec{k} \\
&\cdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (1\text{-}2) \\
v_i &= \text{سرعة الجزئ رقم } i = v_{ix}.\vec{i} + v_{iy}.\vec{j} + v_{iz}.\vec{k} \\
v_N &= \text{سرعة الجزئ رقم } N = v_{Nx}.\vec{i} + v_{Ny}.\vec{j} + v_{Nz}.\vec{k}
\end{aligned}$$

---

[١] Kelvin

[٢] Empirical

ولنحاول اشتقاق معادلة خاصة بضغط الغاز (P) . هذا الضغط ممكن اعتباره مساويا للقوة المؤثرة عموديا على أى وحدة مساحة من جدران الوعاء الستة من جراء تصادمات جزيئات الغاز بها .

اذا اعتبرنا احد الجزيئات وسرعته v_i متجه ناحية الجدار المتعامد مع الاحداثى (+ x) فان نتيجة تصادمه بهذا الجدار تغيُّر اتجاه المركبة السينية لسرعته بزاوية ١٨٠ درجة بينما المركبتين الآخرتين لسرعته لا يطرأ عليهما أى تغيير كما هو موضح فى شكل (١-١ (ب)) . نتيجة هذا التصادم إذاً تتغير كمية تحرك هذا الجزئ من $(-mv_{ix})$ الى $(+mv_{ix})$ أى أن فى كل تصادم بهذا الجدار

(1-3) التغير فى كمية تحرك الجزئ رقم i $= [+ mv_{ix} - (- mv_{ix})] = 2\, m\, v_{ix}$

ومثل هذا أيضا يحدث عند تصادم نفس الجزئ بالجدار المقابل الموازى للجدار الموضح . وحيث ان الزمن بين لحظتى وصول هذا الجزئ الى هاذين الجدارين على التتابع هو (ℓ/v_{ix}) فهذا يعنى ان فى الثانية الواحدة يحدث له عدد من التصادمات يساوى (v_{ix}/ℓ) مصحوبا فى كل مرة منها بتغير $(2\, mv_{ix})$ فى كمية تحركه : وإذاً فى الثانية الواحدة يكون التغير الكلى فى كمية تحركه عبارة عن $[\,(2\, mv_{ix}) . (v_{ix}/\ell)\,]$ ويُعبِّر عن معدل تغير كمية تحرك الجزئ i . وتبعا لقانون نيوتن هذا المعدل يساوى القوة (F_{ix}) التى يتأثر بها أى من الجدارين المتعامدين على المحور السينى نتيجة تلك التصادمات معهما:

$$F_{ix} = \frac{2m\, v_{ix}^2}{\ell} \qquad (1-4)$$

وبالمثل هناك القوتان (F_{iy}), (F_{iz}) الأولى على الجدارين المتعامدين على المحور (y) والأخرى على الجدارين المتعامدين على المحور (z) نتيجة المركبتين (v_{iy}), (v_{iz}),

لسرعة الجزئ (v_i) على التوالى . وبذلك تكون قيمة القوة الكليـــة (F_i) المؤثـــرة داخـــل الوعاء على الجدران الستة (بمساحة كلية ($6\ \ell^2$)) نتيجة تصادمات الجزئ (i) بها عبارة عن :

$$F_i = \frac{2m}{\ell}(v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) = \frac{2mv_i^2}{\ell} \qquad (1\text{-}5)$$

أى أن الضغط ($P_i = F_i/6\ \ell^2$) داخل وعاء الغاز نتيجة حركة الجزئ رقم (i) هو :

$$P_i = \frac{1}{3}\frac{mv_i^2}{\ell^3} = \frac{1}{3}\frac{mv_i^2}{V} \qquad (1\text{-}6)$$

وبالتالى فان الضغط الفعلى للغاز نتيجة حركة جميع جزيئاته($i = 1 \rightarrow N$) عبارة عن :

$$P = \sum_{i=1}^{N} P_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{3}\frac{mv_i^2}{V} = \frac{1}{3}\frac{m}{V}\sum_{i=1}^{N} v_i^2 \qquad (1\text{-}7)$$

ومن التعريف العام لمتوسط اى كمية بالمفهوم الاحصائى فان $\overline{v^2}$ وهـــو متوســـط مربع السرعة الجزيئية يساوى مجموع مربعات سرعات جميع الجزيئات N داخل الوعـــاء مقسوما على العدد الكلى N لهذه الجزيئات أى أن :

$$v_1^2 + v_2^2 + .. + v_i^2 + .. + v_N^2 = \sum_{i=1}^{N} v_1^2 = N\overline{v^2} \qquad (1\text{-}8)$$

$$P = \frac{1}{3}\frac{Nm}{V}\overline{v^2} \qquad (1-9)$$

إذاً بدلالة متوسط مربع السرعة الجزيئية $\overline{v^2}$ يصبح ضغط الغاز P فـــى معادلـــة (1-7) عبارة عن :

" كتلة الغاز (Nm) مقسومة على حجم الوعاء عبارة عن كثافة الغاز (ρ) "

$$\therefore P = \frac{1}{3}\rho\overline{v^2} \qquad (1-10)$$

$$\frac{3P}{\rho} = \overline{v^2} \qquad (1-11)$$

معادلة (1-11) توضح لنا بجلاء أحد مفاهيم نظرية الحركة للغازات وهو الـــترابط بيـــن خصائص مادةٍ ما على المستوى الاحصائى الجزيئى (أو الميكروسكوبى) وخصائصـــها على المســـتوى الدينـــاميكى الحـــرارى اى المســـتوى الجمـــاعى الشـــمولى للمـــادة (أو الماكروسكوبى).

فالجانب الايمن من معادلة (1-11) يشتمل علـــى خاصيـــة احصائيـــة جزيئيـــة (ميكروسكوبية) تتمثل فى " متوسط " مربع السرعة الجزيئية . يقابل ذلك علـــى الجـــانب الأيسر لنفس المعادلة اثنتان من الخصائص (أو "الدوال") الديناميكية الحراريـــة العديـــدة للغاز وهما ضغط الغاز وكثافته .

فى معادلة (1-10) تنتج قيمة الضغط P بالوحدات العملية كمـــا هـــو متبـــع أى (Newton/metre²) أى ($N.m^{-2}$) وهى ماتسمى " باسكال "[1] . وحيث انه مازالت بعـــض

الوحدات الأخرى للضغط شائعة الاستخدام ، يلخص جدول (١-٣) العلاقة بين الباسكال وغيرها من تلك الوحدات .

جدول (١ – ٣)

العلاقة بين الوحدة العملية للضغط (الباسكال أو $N.m^{-2}$)

وبعض الوحدات الآخرى الشائعة الاستخدام

اسم الوحدة وما تساويه	ما يقابل الوحدة بالباسكال
الضغط الجوى القياسى (P_{atm}) – 760 mm.Hg	1.01×10^5
التر (Torr) – 1 mm.Hg	132.9
واحد بار (1 bar)	10^5
واحد ميكروبار (1 μ bar)	0.1
باوند لكل بوصة مربعة ($1\ lb/in^2$)	6.9×10^3

وبالرجوع الى معادلة (9-1) وكتابتها ثانية بضم الحجم V الى الضغط P .

$$PV = \frac{1}{3} Nmv^3 \qquad (1-9)'$$

يمكن القول انها تمثل معادلة الحال للغاز بمعنى ان بمقارنتها بالمعادلة (1-1) فإن:

$$PV = \frac{1}{3} Nmv^2 = nRT \qquad (1-9)''$$

علاوة على ذلك يمكننا الآن استنتاج تقارن آخر بين صفة ميكروسكوبية لجزيئات الغاز وصفة ديناميكية حرارية (ماكروسكوبية) لعينة الغاز ككل فمن المعادلة السابقة ((1-9)") لدينا :

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} .nR/N.T \qquad (1-12)$$

ولكننا نعلم ان ثابت الغاز للجرام الجزيئى للغاز (R) عبارة عن حاصل ضرب ثابت بولتزمان[1] أى ثابت الغاز للجزئ الواحد منه (k) فى عدد الجزيئات التى يشملها الجرام الجزيئى الواحد أى عدد افوجادرو[2] (N_{avo}) :

$$\therefore \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}\frac{n(N_{avo}.k)}{N}T = \frac{3}{2}\frac{(n.N_{avo})k}{N}T$$

$$= \frac{3}{2}\frac{Nk}{N}T = \frac{3}{2}kT$$

أى أن "متوسط" طاقة الحركة الانتقالية للجزئ الواحد من الغاز (خاصية احصائية ميكروسكوبية) تساوى ثابت مضروبا فى درجة الحرارة على تدريج كلفن المتصف بها عينة الغاز ككل (صفة ديناميكية حرارية) :

$$E_{trans.} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \qquad (1-13)$$

بجانب هذه النتيجة الاساسية الهامة لعلم الديناميكا الحرارية الاحصائية التى تبرزها معادلة (1-13) فانها ايضا توضح لنا بعض النتائج الهامة الأخرى فعلى سبيل المثال:

(١) بما أن $(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ إذاً

$$\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{3}{2}kT = 3(\frac{1}{2}kT) \qquad (1-14)$$

---

[1] Boltzmann

[2] Avogadro

وبما أنه ليس هناك مسبقا اى تفضيل أن تتحرك جزيئات الغـــاز المثالـــــــــــى ($E_{trans.}$) فى اتجاه ما بعينه دون الآخر يمكننا إذا ان نعتـــبر الحركـــة الانتقاليـــة لجزئ الغاز المثالى تشتمل على ثلاث "درجات حرية"[1] تقابل الثلاث احداثيات (x, y, z) فى حيز تحركها بحيث ان كل درجة حريه منها لها نسبة الثلث من متوســط طاقة الحركة الانتقالية للجزئ الواحد أى ($\frac{1}{2}$ kT) . هذا المفهوم توصل اليه كـــل من ماكسويل وبولتزمان وأدى الى صياغة ما يسمى " فرض التجـــزئ المتســاو للطاقة "[2]. وسوف يتضح فى سياق الباب السادس ان مايعرف "بدالة التجـزئ (z, Z)" نستطيع ان نستنتج بواسطتها " جميع " الدوال الديناميكية الحرارية للغاز .

(٢) معادلة (1-13) توضح لنا أيضا أن عينة الغاز إذا أضيف لها طاقة حرارية مـــن مصدر خارجى فإن قيمة ($E_{trans.}$) على الجانب الايسر من المعادلة تزداد وبالتالى ترتفع درجة حرارة الغاز الى ان يحدث اتزان ديناميكى حرارى . وحيث أن هـــذا الاتزان حدث دون الاستعانة بدلالة الأبعاد الثلاثة الاساسية المعتادة وهى الطـــول (L) والكتلة (M) والزمن (T) فهذا يوضح ضرورة إدخال بُعد جديد مستقل وهــو الذى يعبر عن درجة حرارة الجسم (الغاز هنا) بحيث أن الوصول الـــى حالـــة اتزان حرارى تعرف بتساوى درجتى حرارة جسمين بعد تلامسهما .

(٣) إذا تم ضرب ($E_{trans.}$) فى معادلة (1-13) فى عـــدد أفوجـــادرو نحصـــل علـــى مايعرف بالطاقة المتوسطة للجزئ الجرامى من الغاز وهى تمثل بالنســـبة للغـــاز المثالى كل ماتمتلكه جميع الجزيئات (وعددها هنا N_{avo}) التى يحتويـــها الـــوزن

---

[1] Degrees of Freedom

[2] Energy Equipartition Concept

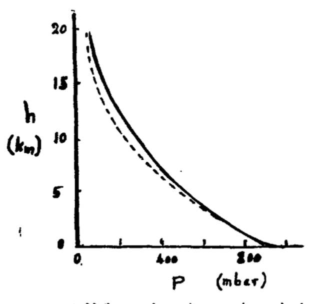
الجزيئى للغاز ولهذا تسمى " الطاقة الداخلية الكليـــة $(U)_{mole}$ للـــوزن الجزيئـــى الجرامى للغاز " . أى أن :

$$(U)_{mole} = N_{avo}.E_{trans.} = N_{avo}.(\frac{3}{2}kT) = \frac{3}{2}RT \qquad (1-14)$$

هذه النتيجة إذاً لاتعتمد على خصوصية بعينها للغاز المثالى ولكنه ولذلـــك فـــهى تعنى أن الغازات المختلفة (اذا كان سلوكها مقارب لسلوك الغاز المثالى) لاتختلـف فيما بينها فى قيم تلك الطاقة ($(U)_{mole}$) مادامت درجات حرارة هذه الغــــازات متساوية على مقياس كلفن . وتوضح الحسابات النظرية صحة هذا القول (راجـــع صفحة (١٠٦)) – ولكن فى حدود معينة .

مثـــال (١-١) :

بفرض ان سلوك الهواء الجـــوى مطابق لسلوك غاز مثالى وزنه الجزيئـــى M وأن درجة حرارة الجـــو T تتغـــير بالارتفاع (h) عن ســـطح البحـــر تبعـــا للمعادلـــة $(T = T_o - ch)$ حيـــث T_o درجة الحرارة عند ســـطح البحـــر ، c ثابت قيمته 0.004 درجة كلفن لكل تغير فى h مقداره متر واحد . احسب ضغــط الهواء الجوى على ارتفاع ٣٠٠٠ مـــتر من سطح البحر . كـــرر الحــل علـــى



شكل (١-٢) تغير الضغط عند نقطة فى الفضاء مع ارتفاعها عن سطح الارض.

فرض ان T لاتتغير مع h ولكن تظل كما هى مساوية لقيمتها T_o عند سطح البحر .

الحـــــــل :

لنفرض أن :

الضغط الجوى عند سطح البحر $= P_o$

كثافة الهواء عند ضغط (P) ودرجة حرارة (T) $= \rho$

وبما ان $P = \rho\, gh$ ، $\therefore \quad dP = - \rho g\, dh \quad (i)$

والاشارة السالبة نتيجة ان مع الزيادة فى الارتفاع عن ســـطح البحـــر ينخفـــض الضغط .

وبما ان للغاز المثالى $PV = n \,.\, RT = (m/M)\ RT$

أى ان : $P = (m/MV) \,.\, RT = \rho TR/M \quad (ii)$

حيث m كتلة الغاز الذى حجمه V ، M وزنه الجزيئى ، ρ كثافته

كذلك $T = T_o - \acute{c}h$ تبعا للعلاقة المعطاه فى رأس المسألة المراد حلها .

وبقسمة (i) على (ii)

$$\therefore \frac{dP}{P} = -\frac{Mgdh}{RT} = -\frac{Mgdh}{R(T_o - \acute{c}h)}$$

وباجراء التكامل

$$\therefore \ln\frac{P}{P_o} = \ln\frac{Mg}{c'R}\left(\frac{T_o - c'h}{T_o}\right) \qquad \text{(iii)}$$

$$\therefore P = \frac{P_o Mg}{c'R}\left(1 - \frac{c'h}{T_o}\right) \qquad \text{(iv)}$$

حيث (الرقم الخاص بالثابت " c' " افتراضى)

$P_o = 1.013 \times 10^5$ Pascal, $M = 29$, $g = 9.81$, $T_o = 288\ ^oK$,

$c' = 0.004\ ^oK.m^{-1}$, $h = 3000$ m

$\therefore P =$ 620 m.bar

أما اذا اعتُبِرَت درجة الحرارة ثابتة مع تغير h بمعنى أن $T = T_o$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_o}dh$$

$$P_h = P_o e^{-\frac{Mgh}{RT_o}} \quad (1.013 \times 10^5).e^{-0.36} = 723 \quad \text{m.bar}$$

والشكل (١-٢) يوضح انه يمكننا استخدام فرض $T = T_o$ إذ أن المنحنيين الخاصين بمعادلتى (iv), (v) لايختلفان كثيرا .

مثـــال (١-٢) :

من العلاقة $(U)_{mole} = N_{avo} . (\frac{1}{2} mv^2) = (3/2) RT$ يمكن إعطاء مفـــهوم فيزيائى لثابت الغاز (R) على انه عبارة عن ثلثى طاقة الحركة الانتقاليـــة الكليـــة لعـــدد افوجادرو من جزيئات الغاز المشتمل عليها جرام جزيئى واحد منه عندما تكـــون درجـــة حرارة الغاز درجة واحدة كلفن . احسب (R) مســتخدما $(PV = nRT)$ بمعلوميـــة أن الجزئ الجرامى الواحد من اى غاز يشغل حيزا قدره ٢٢,٤ لترا تحـــت ضغـط واحــد ضغط جوى ودرجة ٢٧٣ كلفن .

الحـــل :

$$R = \frac{P.V}{n.T} = \frac{(0.76x13.6x10^3).(22.4x10^{-3})}{(1).(273)}$$

$$= \frac{2271.27}{273} = 8.319 = 8.32 J.mole^{-1}. {}^oK^{-1}$$

مثال (١-٣) :

من العلاقة نفسها $(U)_{mole} = N_{avo}.(\frac{1}{2} mv^2) = (3/2) RT$ وبمعلوميـــــة أن $(N_{avo} = 6.02 \times 10^{23} mole^{-1})$ ، $(R = 8.32 J.mole^{-1}.{}^oK^{-1})$

$$(mole)_{O_2} = 32x10^{-3} Kg \quad , \quad (mole)_{H_2} = 2.026x10^{-3} Kg$$

احسب $(v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}})$ لكل من غاز الايدروجين وغاز الاكسجين عند درجة ٢٧٣ كلفن.

الحـــــل : بالنسبة لغاز الايدروجين متوسط مربع سرعة الجزئ

$$(\overline{v^2})_{H_2} = \frac{3RT}{N_{avo}.m} = \frac{3RT}{(\text{mass of mole})} = \frac{3RT}{(\text{mole})_{H_2}}$$

$$= \frac{(3).(8.32)(273)}{2.016x10^{-3}} = \frac{681.4x10^4}{2.016} = 337.9x10^4 \ m^2/s^2$$

$$\therefore (v_{rms})_{H_2} = \sqrt{(\overline{v^2})_{H_2}} = 1838 \qquad m.s^{-1}$$

بالنسبة لجزئ الاكسجين

$$(\overline{v^2})_{0_2} = \frac{681.4x10^4}{32} = 21.29x10^4$$

$$(v_{rms})_{0_2} = 461.5 \qquad m.s^{-1}$$

مثال (١-٤):

(أ) درجة الحرارة فى طبقات الجو العالية (علـــى ارتفـــاع ٢٠٠ كيلومـــتر) تســـاوى (1200 °K) . احسب v_{rms} لجزيئات غاز الاكسجين عند تلك الدرجة .

(ب) درجة الحرارة فى الحيز بين الكواكب دلت القياســـات الطيفيـــة انـــها (3 °K) ، احسب v_{rms} للجسيمات فى هذا الحيز .

الحــــــل :

(أ) من المعادلة ($\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} kT$) وبملاحظــــــــــــــــــة ان ($k = R/N_{avo}$)، $m = (M)_{mole}/N_{avo}$ نحصل على:

$$(v_{rms})_{O_2} = \sqrt{\frac{3RT}{(mole)_{O_2}}}$$

$$= \sqrt{\frac{(3).(8.32).(1200)}{32x10^{-3}}} = 9\,36 \qquad m.s^{-1}$$

(ب) فى الحيز الذى بين الكواكبّ لايوجد الا غاز بروتونى مخلخل (حوالــــى بروتــون واحد فى السنتيمتر المكعب الواحد) :

$$\therefore (v_{rms})_{proton} = \sqrt{\frac{(3).(8.32).(3)}{(1).(10^{-3})}} = 274 \qquad m.s^{-1}$$

مثال (١-٥) :

بمعلومية قيمة عدد افوجادرو $(N_{avo} = 6.02 \times 10^{23})$ احسب متوسـط المسـافة البين جزيئية فى غاز عند درجة ٢٧٣ كلفن وضغط جوى قياسى $(1.01 \times 10^5$ Pascal$)$

الحـــل :

بما ان تحت هذه الظروف عدد افوجادرو من جزيئـات أى غـاز يشـغل حـيزا يساوى ٢٢,٤ لترا . إذاً المسافة المتوسطة بين الجزيئات d يمكننا اعتبارهـا علـى انـها الجذر التكعيبي لنصيب كل جزئ فى الحيز الكلى ٢٢,٤ لتر . أى أن :

$$\bar{d} = \sqrt[3]{\frac{22.4\text{x}10^{-3}}{6.02\text{x}10^{23}}} = 3.3 \quad \text{nanometer } (3.3 \times 10^{-9}\text{m})$$

مثال (١-٦) :

إذا فرض ان طاقة تأين ذرة الهيليوم (جزئ أُحادى الذرة) تساوى (4×10^{-18}) جول احسب ماتساويه درجة الحرارة على مقياس كلفن التى تجعل طاقـة الحركـة لـذرة الهيليوم مساوية لطاقة تأينها .

الحـــل :

بمساواة طاقة التأين (I.E.) بطاقة الحركة $(K.E = E_{tran})$ نجد أن :

$$4.0 \times 10^{-18} = 3/2\ kT$$

حيث ثابت بولتزمان k يساوى

$$k = ((R/N_{avo}) = (8.314 / 6.02 \times 10^{23}) = 1.38 \times 10^{-23})$$

$$\therefore T = \frac{4x10^{-18}}{(1.5).(1.38x10^{-23})} = 193000(1.93x10^{5}\ ^{o}K)$$

والرمز (I.E) يعنى (Ionization Energy) .

معادلة ڤَانْ دِرْ ڤَالْز:[١]

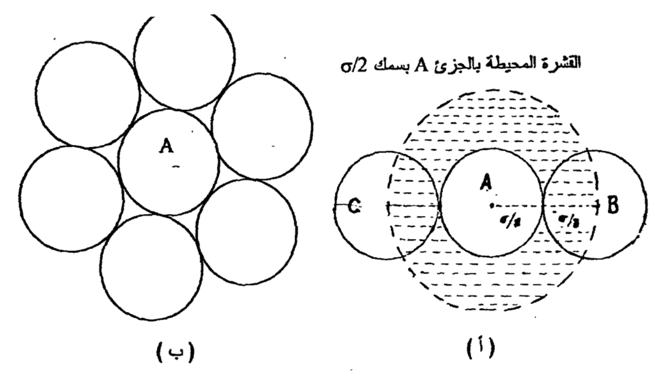
هذه المعادلة من أهم معادلات الحال للغاز الغيرمثالى بمعنى انها لاتتعامل مع جزيئات الغاز على انها نقط هندسية ليس لها تركيب بنائى ممتد فى الحيز كما انها تُسقط إفتراض عدم وجود تفاعلات بين الجزيئات بعضهاوالبعض . وفيما يلى نناقش هاتين النقطتين على التتابع .

(أ) تأثير أخذ الحجم الفعلى لجزيئات الغاز فى الاعتبار :

افترض ڤان دِرْ ڤالز ان جزئ الغاز على شكل كره قطرها (σ) أى حجم كل جزئ ($\pi \sigma^3 / 6$) وان أى جزئ لايؤثر على حركة اى جزئ آخر إلاّ لحظة التصادم وبالتالى فإن مسار الجزئ بين أى تصادمين عبارة عن خط مستقيم .

---

[١] Van der Waals



شكل (١-٣) شكل توضيحى لمفهوم القشرة الكريه المحيطه بأى من جزيئات الغاز وغير مسموح بنفاذها .

فى شكل (١-٣) الجزء (أ) موضَّح أُحد جزيئات الغاز برمز (A) وعلى امتداد أحد أقطاره جزيئين (C, B). عند لحظة تلامسهما معه يصبح مركز الجزئ (A) على بعد (σ) من مركز الجزئ (B) وعلى بعد (σ) من مركز الجزئ (C) . معنى ذلك أن الجزئ (A) – وبالمثل أى جزئ آخر – كما لو كان محاطا بقشرة كريه سمكها (σ/2) لايخترقها أُى جزئ آخر ولكن بالامكان تلامسها فقط عند التصادم . إذاً الحيز الفراغى الفعلى المتاح لحركة الجزئ (A) – كمَثَل – هو فى الواقع حجم الوعاء ($\underline{V}$) الذى به الغاز مطروحا منه حجم مجموع الكرات التى "نصف قطرها" (σ) – كل كرة منها تمثل جزئ وحوله قشرة بسمك (σ/2) . أى أن :

$$(V)_{A\,\text{الحيز المتاح للجزئ}} = V - (N - 1)\,(4/3\,\pi\sigma^3) \qquad (1\text{-}15)$$

وحيث أنه لايمكن للجزئ (A) ان يتحرك داخل اى عنصر (dV) من مجموع حجوم الكرات المتبقية " $(N - 1)\,((4/3)\,\pi\sigma^3)$ " إذاً فرصة تواجد مركزه داخل (dV) يساوى

صفرا إذا حدث ان (dV) كان ضمن حجم إحدى الكرات الأخرى . بينما فرصة تواجد مركز (A) خارجها فى الفراغ المتاح الموضح فى معادلة (1-15) هى :

$$^{A}(CH)_{out}^{dV} = \frac{dV}{V-(N-1)(\frac{4}{3}\pi\sigma^3)} \qquad (1\text{-}16)$$

ولنفرض الآن أن المركبة السينية (v_{Ax}) لسرعة الجزئ A (v_A) عمودية على عنصر مساحة (dS) من جدار الوعاء . وانه يتم خلال فترة زمنية (dt) تصادم للجزئ (A) مع (dS) على اساس ان مركزه كان عند بداية الفترة (dt) ضمن عنصر الحجم (dV) حيث ($dV = (v_{Ax} . dS . dt)$) فى نفس الوقت فرصة تواجد العنصر (dV) نفسه ضمن مجموع حجوم الكرات (N-1) هى :

$$(CH)_{in(N-1)}^{dV} = \frac{(N-1).(\frac{1}{2}(\frac{4}{3}\pi\sigma^3))}{V} \qquad (1\text{-}17)$$

بينما فرصة تواجده خارجها :

$$(CH)_{out(N-1)}^{dV} = \frac{V-(N-1)(\frac{1}{2}(\frac{4}{3}\pi\sigma^3))}{V} \qquad (1\text{-}18)$$

وسبب ظهور المعامل (1/2) فى هاتين المعادلتين هو انه لو تصورنا ان كل جزئ من الجزيئات المتبقية (N-1) مقسم الى قسمين متساويين بمستوى موازى لعنصر المساحة (dS) فإن احد النصفين فقط يدخل فى الاعتبار فقط دون الآخر تبعا اذا ما كان ناحية (dS) أو الناحية الآخرى البعيدة عن (dS) . على هذا الأساس تكون فرصة حدوث تصادم خلال الفترة الزمنية (dt) هى :

$$(CH)_{dt}^{Coll} = (N-1).(\frac{dV}{V-\frac{4}{3}\pi(N-1)\sigma^3} \qquad (1\text{-}19)$$

حيث استبدل العدد (N-1) بالعدد (N) دون أى تأثير نظرا لأن (N) فى حدود (10^{19}) أو أكثر وبذلك تكون الفرصة الفعلية لحدوث التصادم [$(CH)_{Coll}$] هى حاصل ضرب

$((CH)_{out(N-1)}^{dV})$ فى $((CH)_{dt}^{Coll})$:

$$(CH)_{Coll.} = (\frac{NdV}{V-\frac{4}{3}\pi N\sigma^3}).(\frac{V-\frac{2}{3}\pi N\sigma^3}{V})$$

$$= \frac{\mathrm{NdV}}{\mathrm{V}} \frac{\left(V-\frac{2}{3}N\pi\sigma^3\right)}{V-2(\frac{2}{3}N\pi\sigma^3)}$$

$$(CH)_{Coll.} = \frac{NdV}{V} \cdot \frac{V-b}{V-2b} \quad , \quad (b = \frac{2}{3} N\pi\sigma^3 \quad \text{وبوضع} \,)$$

$$= \frac{NdV}{V} \frac{(1-\frac{b}{V})}{(1-\frac{2b}{V})} \qquad (1-20)$$

وبما ان b عبارة عن اربع امثال مجموع حجوم جزيئات الغاز داخل الوعـــــاء (V) إذاً (b/V << 1)،إذاً يمكننا كتابة (1-20) فى الصورة التالية :

$$(CH)_{Coll.} = \frac{NdV}{V(1-\frac{2b}{V})(1+\frac{b}{V})}$$

$$= \frac{NdV}{V(1+\frac{b}{V}-\frac{2b}{V}+...)} = \frac{NdV}{V-b} \qquad (1-21)$$

معنى هذه النتيجة ان الحجم الفعلى للوعاء بالنسبة لحركة جزيئات الغاز الذى يحتويه هــو (V – b) أى حجم الوعاء مطروحا منه اربع امثال مجموع حجم جزيئات الغاز الموجــود فيه وبالتالى يجب التعويض به فى معادلة الغاز المثالى وتصبح (1-1) :

$$P(V-b) = nRT = NkT \qquad (1\text{-}22)$$

(ب) تأثير عدم اهمـــال القـوى البـــين جزيئية :

فى شكل (١-٤) يوضـــح جــزء مـــن وعاء يحتوى على جزيئات غاز البعض منـــها قريب جدا من الجـــدار والبقيـــة بعيـــدة عنـــه بدرجات متفاوتة . فعلى سبيل المثال جـزئ (أ) بعيد عن الجدار وتحيط به جزيئات من الغـــاز من جميع الاتجاهات سوف تكون محصلة القـوى التبادلية بينه وبين تلـــك الجزيئـــات مســاوية للصفر نتيجة التماثل .

شكل (١-٤): القوى البيـــن جزيئيـــة وتأثير قرب الجزئ من جدار الوعـــاء على المحصلة المؤثرة عليه .

أما بالنسبة لجزئ مثل (ب) قريب من الجدار فان القوى المؤثرة عليه لاتتزن مـــع بعضها . فلو تصورنا أن كل قوة منها تم تحليلها الى مركبتين احداهما فى مستوى الجـــدار والآخرى عمودية عليه فان المركبات الموازية للجدار تختزل محصلتها الى الصفر بينمـــا المركبات العمودية على الجدار تكون محصلتها محددة ومتجهة الى الداخل ناحيـــة بقيـــة الغاز فى الوعاء وتؤدى الى مايشبه بقوة الشد وتتناسب قيمتها بديهيا مع عـــدد جزيئـــات الغاز الموجودة على وحدة السطح من الجدار كما انها تتناسب ايضا مع محصلة المركبات العمودية على السطح . كل من هاذين العاملين يتناسب بدوره مع كثافة الغـــاز (ρ) . إذا

قوة الشد نفسها تتناسب مع مربع كثافة الغاز (ρ^2) وبالتالى تساوى مقدار ثــابت a' فــى (ρ^2) . نتيجة هذه القوة $(a' \rho^2)$ إذاً هى أن جزيئات الغاز عند قدومها تجاه جدار الوعــاء فإنها لاتنحرف بسبب التصادم معه فقط ولكن أيضا بسبب تأثير هذه القوة . وعلــى ذلــك فإن ضغط الغاز (P) يجب أن يُستبدل بالمقدار $(P + a' \rho^2)$ وبالتالى تصبح معادلــة (1-22) كما يلى :

$$(P + a' \rho^2)(V - b) = N k T \qquad (1\text{-}23)$$

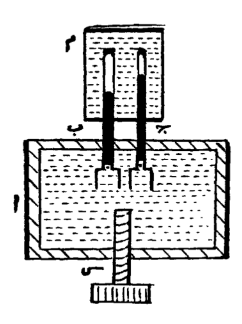
وبالتعويض عن الكثافة (ρ) بما تساويه $(\rho = Nm/V)$ نجد أن $\left(a' \rho^2 = a' N^2 m^2/V^2\right)$ فإذا عوضنا عن $(a' N^2 m^2)$ بالرمز (a) حيث يُمثل ثابت آخر بجانب الثابــت (b) فــى (1-23) وكلاهما يعتمدان على طبيعة الغاز نفسه :

$$\therefore \quad (P + (a/V^2))(V - b) = N k T \qquad (1\text{-}24)$$

وهذه الصورة تُعبّر عن معادلة ڤان دِرْ ڤالز لِشرح السلوك الواقعى للغازات وهــى على طبيعتها وليس على افتراض أنها مثالية . ولقد توصل اليها فان در فالز فــى (١٨٧٣) فى محاولة لتفسير تجارب أندروز[١] التى قام بإجرائها فــى (١٨٦٣) وكــان قــد فشــلت محاولات عديدة للتوصل لمعادلة تشرح تلك النتائج بلغت فى مجموعــها ســتة وخمســين معادلة حالة . لذلك نال ڤان دِرّ ڤالز جائزة نوبل فى (١٩١٠) .

---

[١] Andrews



شكل (١-٥): جهاز أندروز لدراسة منحنيات الحجم والضغط لغاز ثانى اكسيد الكربون

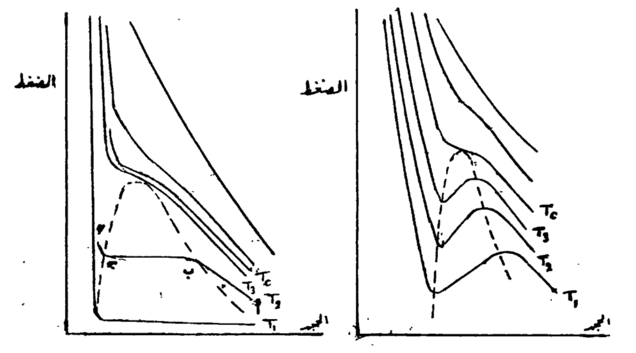
تجارب أندروز :

يتركب الجهاز من وعاء ذى جدران (أ) متينة للغاية مملوء بالماء وموجود به أنبوبتان شعريتان متينتان (ب و جـ) يمكن تحملهما ضغوطا تصل الى ٢٠٠ ضغط جوى . إحدى هاتين الانبوبتين محبوس داخلها كمية من غاز ثانى اكسيد الكربون والأخرى محبوس بها كمية من غاز النيتروجين (يمكن إسالة ثانى اكسيد الكربون عند درجة ($242\ ^0K$) بينما غاز النيتروجين لايمكن إسالته إلا عند درجات منخفضة عن ($77.5\ ^oK$) مع استخدام ضغوطا مناسبة. وروعى أثناء التجربة فى كل

مرحلة من مراحلها حفظ درجة حرارة كل من الانبوبتين عند درجة معينة مشتركة وذلـــك باستخدام حمام مائى (م) صُمم بالأسلوب المشار اليه فى الشكل . كذلك رُوعى أن يتـــم تغيير ضغط كل من الغازين (N_2, CO_2) إلى نفس القيمة فى كل خطوة مـــن خطـوات التجربة بواسطة تحريك مكبس قلاووظ ينتج عنه دفع الزئبق فى الانبوبتين . ويتم التعـرّف على قيمة هذا الضغط بتطبيق قانون بويل على قياسات الانبوبة الشعرية التى بـــها غـاز النيتروجين .

نتائج أندروز ومدى صحة معادلة ڤان در ڤالز :

أوضحت تجارب اندروز ان المنحنيات بين الضغط والحجم (شكل (١-٦) حيـث كل منحنى يقابل درجة حرارة ثابتة معينة) ومقارنتها بنتائج ڤان در ڤالز النظرية مايأتى:



شكل (١-٦): مقارنة بين النتائج النظرية على اساس معادلة ڤان در ڤالز والنتائج العمليـة لتجارب اندروز .

(١) يختص كل منحنى بين الضغط والحجم بدرجة حرارة معينة ثابتة . ومادامت درجات الحرارة هذه مرتفعة عن قيم معينة يمكن القول بأن المنحنيات التى تم الحصول عليها باستخدام معادلة فان در فالز وتلك الخاصة بالنتائج المعملية تتفق جميعا مع منحنيات الحجم والضغط للغاز المثالى (راجع صفحة ٩).

(٢) يتضح الاختلاف بين مجموعتى المنحنيات فى الشكلين عند درجات الحرارة المنخفضة فيلاحظ فى النتائج المعملية ان المنحنى بين الحجم والضغط مكون من ثلاث اجزاء متباينة :

الجزء الاول (مثل ا ب) يشبه المنحنيات الخاصة بالغاز المثالى وهو خاص بالحالة الغازية " للغاز " .

الجزء الاوسط (مثل ب جـ) يمثل حالة المادة وهى تتحول تدريجيا من الحالة الغازية الى الحالة السائلية . ومعنى ذلك ان عدد جزيئات الغاز فى تغير مستمر وبالتالى من غير الممكن تطبيق قانون بويل (أو أى قانون آخر) على عينة المادة . ولذلك يلاحظ انه بين النقطتين المحددتين للجزء الاوسط (مثل ب و جـ) يمكن ان يأخذ حجم الغاز اى قيمة مقابل القيمة الثابتة للضغط والتى يحددها موضع الجزء الافقى نفسه من المنحنى .

الجزء الثالث (مثل جـ د) يمثل الحالة السائلية للمادة إذ أن عند النقطة (د) يكون كل الغاز تحول الى سائل . ويتميز هذا الجزء بميل منحدر جدا.فعلى امتداده يحدث تغير بسيط جدا فى الحجم مصحوبا بتغير كبير فى الضغط وتصبح المادة من الناحية العملية غير قابلة للانضغاط .

أما المنحنيات الناتجة من تطبيق معادلة فان در فالز فعند درجات الحرارة المنخفضة تختلف عن منحنيات النتائج المعملية بصفة أساسية فقط بالنسبة للجـــزء الأوسط فبدلا من ان يكون على هيئة خط مستقيم أفقى موازيا لمحور الحجم يـأخذ شكل منحنى متصل إذ بنقصان حجم المادة فان الضغط يستمر فى الزيادة تدريجيـا الى أن يصل الى قيمة كبرى (تعتمد على درجة الحرارة الثابتة الخاصة بـالمنحنى كله) ثم ينخفض الضغط تدريجيا مع استمرار نقصان الحجم (!!) الـى أن يصـل إلى قيمة صغرى وبعد ذلك يبدأ فى الزيادة ويصبح بقية المنحنـى مشـابه تماما لمنحنى النتائج المعملية .

ولقد فسر جيمس طومسون[1] هذا على أساس أن معادلة فان در فالز هـى معادلة من الدرجة الثالثة لأن :

$$(P + a/V^2)\ (V - b)\ N\,k\,T$$

أى أن :

$$V^3 - (b + NkT/P)\ V^2 + a/P\ V - ab/P = 0 \qquad (1\text{-}25)$$

ولها جذور ثلاثة يمثلها ثلاث نقط على المنحنى مثل النقط بُ ، هـ ، جـَ).
وفى ضوء هذا يمكن اعتبار الفرع المتصل (مثل ب بَ هـ جـَ جـ) عبارة عن :

- الجزء (ب بَ) يمثل " حالة غير مستقرة " معروفة بالمشاهدة التجريبية أنها تمثـل مايسمى بحالة " البخار الفائق التشبع "[1] أو حالـة " البخـار الفائــــق

---

[1] James Thomson

التبريد "[2] بمعنى أن ضغط البخار اكبر من الضغط الذى عنده تبدأ قطرات السائل فى الظهور نتيجة تكثيفه عاديا عندما تكون درجة حرارة البخار مساوية لما يقابل المنحنى (P-V) .

وهذه ظاهرة ثبت أهميتها فى مجال ابحاث الاشعة الكونية[3] إذ أنها كانت الاسس فى عمل مايعرف بغرفة السحابة[4] التى اخترعها وِلْسن[5] فى (١٩١٢) وحصل على جائزة نوبل من جَراء هذا الاختراع فى (١٩٢٧) . وقد تم اكتشاف العديد من جسيمات الاشعة الكونية بواسطة غرفة السحابة مثل البُوزيترون والمِيُون بواسطة أندرسون[6] فى (١٩٣٢) والهيبرون لمدا والميزون كى بواسطة روتشتروبتلر[16] فى (١٩٤٧) – (راجع صفحة ٣٧ للتعريف البسيط بهذه الجسيمات .

ويعتمد اختراع وِلْسن لغرفة السحابة على ان الحالة (ب بَ) كَوْنها حالة غير مستقرة للبخار من الناحية الديناميكية الحرارية فإنه عند مرور جسيم ذى شحنة كهربية خلاله (مثل البوزيترون والميون ... الخ) تتكون قطرات سائلة على الأيونات التى تكونت نتيجة التفاعلات الكهرومغناطيسية بين الجسيم القادم والالكترونات المدارية الخارجية فى جزيئات البخار الفائق التشبع المحيطة بمسار الجسيم فى البخار.

---

[1] Supersaturated Steam

[2] Supercooled Steam

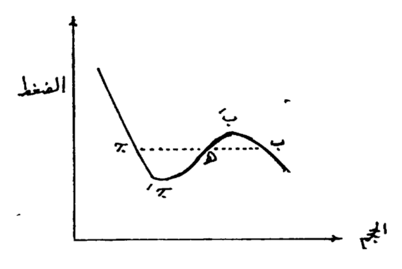
[3] Cosmic Radiation

[4] Cloud Chamber

[5] C.T.R. Wilson

[16] Rochester and Butler — Anderson[6]

• الجزء جـ جـَ يُمثل " حالة غير مستقرة " أخرى ومعروفـة أيضـا بالمشـاهدة التجريبية أنها تمثل مايسمى بحالة " السائل الفائق التسخين " بمعنى أن المادة تسـتمر فى الحالة السائلية عند درجة حرارة اعلى من درجة غليانه المقابلة للضغـط الواقـع عليه. وبالمثل ثبت اهمية هذه الظاهرة فى مجال أبحاث الطاقـة العاليـة للجسـيمات الأولية إذ أنها كانت الأساس فى عمل مايُعرف بغرفة الفقاعة[1] التى اخترعها جِليسَـر[2] فى (١٩٥٢) وحصل على جائزة نوبل بسبب هذا الاختراع فـى (١٩٦٣) فلقـد تـم اكتشاف العديد من الجسيمات الأولية بواسطتها من اهمها هيـبرون اوميجـا السـالب وهيبرون كاسكيد وميزون اوميجا المتعادل الشحنة فى (١٩٦١) .



شكل (١-٧): تفسير جِيمْس طُومْسُون للجزء الافقى المتوسط ب جـ .

---

[1] Bubble Chamber

[2] Glaser

ويعتمد اختراع جليسر لغرفة الفقاعة على أن الحالة (جـ جَـ) كَونها حالة غـير مستقرة للسائل من الناحية الديناميكية الحرارية فانه عند مـرور جسـيم ذى شـحنة كهربية خلاله (مثل البروتون المضاد والبَيُون السالب الشحنة بطاقة عاليـة) تتكـون فُقاعات بخارية على الأيونات التى تكونت نتيجة التفـاعلات الكهرومغناطيسـية بيـن الجسيـم القـادم والالكترونـات المداريـة الخارجيـة فـى

تعريف ببعض الجسيمات التى ذُكرت فى صفحة ٣٥ وتم اكتشافها بغرفة السحابة :

أ - جسيمات الاشعة الكونية : هى اشعاعات قادمة من الفضاء الخارجى والجزء الاكبر منـها نـاتج داخل الشمس وبقية النجوم بفعل تآكل الانوية الناتجة من التفاعلات الاندماجية. وهذا التـآكل الاشـعاعى ينتج عنه اشعاعات جاما والمِيزُونات بَاىْ التى تتآكل بدورها الى ميزونات المِيُون . ومعدل استقابلها عند سطح البحر حوالى جسيم واحد من الميونات كل ثانية على مساحة ١ سم٢. وهى نفـس النوعيـة مـن الاشعاعات التى استخدمها العالم ألفاريزْ (نال جائزة نوبل فى ١٩٦٨) فيما بين ١٩٦٦-١٩٦٨ للكشـف عن اى فَجَوات داخل هرم خفرع بالجيزة. اذ أنها الوحيدة القادرة على اختراق المواد الصلبة مثل حجـر البناء والخرسانة المسلحة لمئات الامتار.

ب - البُوزِيترون: هو الجسيم "المُضاد" لجسيم الالكترون الذى نستخدمه جميعا فى جميع اسـتخدامات التيار الكهربى وجميع التفاعلات الكيميائية والتمثيل الغذائى. والبوزيترون لايوجد فى الحالة الحرة (مثـل الالكترون) لانه بمجرد تصادمه مع الالكترون يحدث لهما سويا فَنَاء تاما ويتولد بدلا منـهما اشـعاعات جَامَا.

جـ- المِيُون: وهو الذى ذكرناه توّا وهو ميزون خفيف يتآكل (نصف عمره حوالى ٢ ميكروثانية) الى الكترون (اوبُوزيترون) ونيُوتْرِينُو ونيوترينو مُضاد). ويُستخدم حديثا للتعـرف علـى بعـض مـايتصل بالتركيب الدقيق لانوية الذرات والجسيمات الاولية .

د - الهَيْبِرُون لَمْدا والميزون كِى: هذان الجسيمان وامثالهما لوحظامنذ عام ١٩٤٧ انهما يتولدا دائمـا فى نفس التفاعل معا بما يتفق مع مايسمى قانون حفظ "الغَرَابَة" الذى اوضحه العالمان بَيَـاسْ وجِلمَـانْ فـى ١٩٥٢. والهيبرونات تتآكل الى نيوكْلِيُونَات وميزُونات بَاىْ أو خلافها بينما الميزونات كِـى تتـآكل الـى ميزنات باى أو خلافها .

جزيئات السائل الفائق التسخين المحيطه بمسار الجسيم فى السائل.

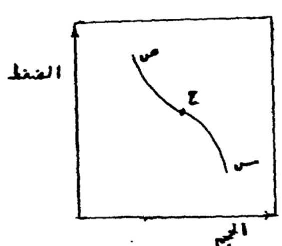
- الجزء (بَ هـ جـَ) ولو أنه لايمثل أى حالة معروفة عمليا للآن إلا أن تقاطعه الثلاث (بَ - هـ - جـَ) تمثل - كما أشير من قبل - الجذور الثلاث لمعادلة فان در فالز .

من هذا يتضح ان معادلة فان در فالز تُعتبر دون شك أكثر المحاولات الناجحة لتفسير السلوك الواقعى للغازات المعروفة .

ولنحاول الآن استنتاج العلاقات الرياضية التى تُعبر عن درجة الحرارة الحرجة لمادة ما وما يقابلها من " الحجم الحرج للغاز " و " الضغط الحرج " له .

بدايةً نعلم من معادلة فان در فالز :

$$P = [(N k T) / (V - b)] - (a/V^2) \qquad (1\text{-}26)$$



شكل (١-٨): جزء من منحنى الحجم والضغط مع ثبوت درجة الحرارة عند الدرجة الحرجة (T_c) .

وبالرجوع الى شكل (١-٨) الذى يمثل جُزءا من منحنى الحجم والضغط المقابل لدرجة الحرارة الحرجة (T_c) – بدليل اختزال الجزء الأفقى الاوسط (ب جـ) فى المنحنيات التى ادناه الى نقط (ح). يلاحظ أنه بالتحرك على المنحنى من نقطة مثل (س) الى النقطة " الحرجة " – ح – فان قيمة ميل المنحنى (dP/dV) تقل شيئا فشيئا حتى يصبح المماس للمنحنى أفقيا وعندئذ يكون ((dP/dV) = 0) بالوصول الى النقطة (ح) وبتكملة التحرك على المنحنى تدريجيا من (ح) الى النقطة (ص) يزداد ميل المنحنى شيئا فشيئا أى أن الميل (dP/dV) يصبح بقيمة باشارة عكس ما كان عليه عند النقطة (ح) ومعنى ذلك :

$$\frac{\partial}{\partial V}(dP/dV) = d^2P/dV^2 = 0 \qquad (1\text{-}27)$$

أى ان هناك شرطان يتحققان عند النقطة الحرجة (ح) ,$(dP/dV) = 0$ ، $(d^2P/dV^2) = 0$ معنى ذلك وباستخدام (1-26) نحصل على :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{NkT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$NkT = \frac{2a(V-b)^2}{V^3} \qquad (1\text{-}28)$$

وبالتعويض من (1-28) فى (1-26) نحصل على

$$P = \frac{2a(V-b)^2}{V^3(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{a(V-2b)}{V^3} \qquad (1-29)$$

وطالما الحجم (V) فى (1-29) اكبر من (2 b) – اى اكبر من ثمانية:

امثال الحجم الكلى لجزيئات الغاز – فإن الضغط (P) يكون مُوجَبا ويصـــل الـــى قيمـــة قصوى فى المدى ($\infty > V > 2b$) عندما يكون الشرط الثانى محققا :

$$\frac{d}{dV}\left(\frac{a(V-2b)}{V^3}\right) = 0$$

$$\frac{aV^3 - 3aV^2(V-2b)}{V^6} = 0$$

$$\therefore\ V_c = 3\,b = \quad \text{الحجم الحرج للغاز} \quad (1-30)$$

وبالتعويض من (1-30) فى (1-29) :

$$\therefore\ P_c = a / (27\,b^2) = \quad \text{الضغط الحرج للغاز} \quad (1-31)$$

وبالتعويض من (1-30) و (1-31) فى معادلة فان در فالز :

$$\therefore\ T_c = 8a / (27\, b\, N\, k) =$$ درجة الحرارة الحرجة للغاز (1-32)

ولقد توصل كَالِنْدَر[١] فى (١٩٣٠) الى طريقة عملية تتسم بالدقة والبساطة لتعيين T_c, P_c (وكذلك الكثافة الحرجة) وذلك عند الوصول الى درجة الحرارة التى يتلاشى عندها الاختلاف بين الخصائص الفيزيائية بين السائل وبخاره (مثال ذلك انعدام ظهور آثار للتوتر السطحى عند السطح الفاصل بين هاذين الطورين . ويُلخص جدول (١-٤) قيم هذه الكميات الفيزيائية لبعض الغازات .

جدول (١-٤): قيم ثابتى فان در فالز (b, a) ودرجة الحرارة الحرجة (T_c درجة كلفن) والضغط الحرج (باسكال) – علما بأن الحجم الحرج ثلاثة امثال الثابت b.

المادة	الوزن الجزيئى	a $[(m^6.Pascal)/(mode)^2]$	b $(m^3/mole)$	T_c (^oK)	P_c (Pascal)
الايدروجين	٢	٠,٠٣	$٢,٧ \times ١٠^{-٥}$	٣٣,١	$١,٣ \times ١٠^{٦}$
الهيليوم	٤	٠,٠٠٣	$٢,٤ \times ١٠^{-٥}$	٥,١	$٢,٣ \times ١٠^{٥}$
النشادر	١٧	٠,٤٢	$٣,٧ \times ١٠^{-٥}$	٤٠٥,٥	$١,٢ \times ١٠^{٧}$
بخار الماء	١٨	٠,٥٥	$٣,١ \times ١٠^{-٥}$	٦٤٧,١	$٢,٢ \times ١٠^{٧}$
النيون	٢٠,٢	٠,٠٢	$١,٧ \times ١٠^{-٥}$	٤٤,٣	$٢,٧ \times ١٠^{٦}$
النيتروجين	٢٨	٠,١٤	$٣,٩ \times ١٠^{-٥}$	١٢٦	$٣,٤ \times ١٠^{٦}$
اول اكسيد الكربون	٣٠	٠,١٥	$٤,٠ \times ١٠^{-٥}$	١٣٣	$٣,٥ \times ١٠^{٦}$
الاكسجين	٣٢	٠,١٤	$٣,٩ \times ١٠^{-٥}$	١٥٤	$٥,١ \times ١٠^{٧}$

---

[١] Callender

بقية جدول (١ــ٤)

الارجون	٤٠	٠,١٤	٣,٢ × ١٠^-٥	١٥١	٤,٩ × ١٠^٦
ثانى اكسيد الكربون	٤٤	٠,٣٦	٤,٣ × ١٠^-٥	٣٠٤	٧,٤ × ١٠^٦
الأُوزون	٤٨	–	–	٢٦٨	٦,٨ × ١٠^٦
ثانى اكسيد الكبريت	٦٤	٠,٦٨	٥,٦ × ١٠^-٥	٤٣٠	٧,٩ × ١٠^٦
الكلور	٧١	٠,٦٦	٥,٦ × ١٠^-٥	٤١٧	٧,٨ × ١٠^٦
الكِرِيبّتون	٨٣,٨	٠,٢٤	٤,٠ × ١٠^-٥	٢١١	٥,٥ × ١٠^٦
الزِينُون	١٣١,٣	٠,٤٢	٥,١ × ١٠^-٥	٢٩٠	٥,٩ × ١٠^٦
الرّادُون	٢٢٢	–	–	٣٧٧	٦,٣ × ١٠^٦

المعادلة المختزلة لڤان در ڤالز :

حيث أن الثابتين (a), (b) فى معادلة ڤان دِر ڤالز تختلف قيمتيهما من غاز الى غاز آخر لذلك من المفيد استنتاج معادلة أخرى مشتقة من معادلة فان در فالز لاتشتمل على هاذين الثابتين "المتغيرين بتغير الغاز" . وبذلك تصبح مثل هذه المعادلة عامة لجميع الغازات بصرف النظر عن كُنه الغاز .

نبدأ هذا الاستنتاج بأن نُعبّر عن (P, V, T) لأى غاز بدلالة (P_c, V_c, T_c) على التوالى لنحصل على مايمكن تسميته درجة الحرارة المختزلة (T_r) والحجم المختزل (V_r) والضغط المختزل (P_r) حيث :

درجة الحرارة المختزلة للغاز $= T_r = T/T_c$

الحجم المختزل للغاز $= V_r = V/V_c$

الضغط المختزل للغاز $= P_r = P/P_c$

إذاً بالتعويض من معادلات (1-30), (1-31), (1-32) نجد أن :

$$V = 3\,b\,V_r \quad , \qquad P = a\,P_r / 27\,b^2 \quad , \qquad T = 8\,a\,T_r / 27\,b\,N\,k$$

وعلى ذلك بالتعويض عن V, P, T فى معادلة فان در فالز :

$$\left(\frac{aP_r}{27b^2}+\frac{a}{9b^2V_r^2}\right)(3bV_r-b)=\frac{8aT_r}{27b}$$

$$\therefore \left(P_r+\frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r-\frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \qquad (1\text{-}33)$$

وهى ماتعرف بالمعادلة المختزلة لفان در فالز ولاتشتمل على أى ثوابت مرتبطة بطبيعة الغاز ولذلك لو تم معرفة أى اثنين من P_r, V_r, T_r بالنسبة لأى غاز فان الكمية الثالثة يتم ايضا معرفتها وتكون هذه الكميات حينئذ عامة لجميع الغازات .

مثال (١-٧) :

وعاءان زجاجيان حجم كل منهما يساوى ١٥٠ × ١٠^-٦ متر مكعب متصلان بانبوبة رفيعة ومملوءان بدايةً بغاز ضغطه ٠,٧٦ متر زئبق ودرجة حرارته ٢٧٣ كلفن . احسب الضغط اذا غُمر احد الوعاءين فى ماء يغلى ووُضع الآخر فى مجروش ثلج .

الحـــل :

بتطبيق القانون العام للغازات مع الأخذ فى الاعتبار ان العـــدد الكلـــى للجزيئـــات الجرامية ثابت.وليكن (n) جزئ جرامى اذا فى البداية :

$$n = n_1 + n_2 = \frac{0.76V}{273R} + \frac{0.76V}{273R}$$

وبعد غمر احد الوعاءين فى ماء مغلى والآخر فى مجروش ثلج :

$$n = n'_1 + n'_2 = \frac{P.V}{373R} + \frac{P.V}{273R}$$

$$\therefore \frac{P}{373} + \frac{P}{273} = \frac{1.52}{273}$$

$$P = 0.878 \quad m.Hg$$

مثال (١-٨) :

احسب لمادة ثانى اكسيد الكربون قيمة كل من ثابتى فان در فالز (a), (b) علـــى فرض أن الدرجة الحرجة لهذا الغاز تساوى ٣٠٤ كلفن وضغطه الحرج ٧٣ مـــرة قـــدر الضغط الجوى .

الحـــــل :

بما ان

$$T_c = \frac{8a}{27bnR} \quad , \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$\frac{P_c}{T_c} = \frac{nR}{8b}$$

$$\frac{b}{n} = \frac{T_c \cdot R}{8P_c} = \frac{(30.4).(8.32)}{8.(73x1.013x10^5)} = 4.3x10^{05} \quad m^3/mole$$

بينما: $a = 27b^2 P_c = (27).(4.3x10^{-5})^2.(73x1.013x10^5)$

$$= 0.37 \quad J \cdot m^3 \cdot mole^{-2}$$

بسم الله الرحمن الرحيم

البـاب الثانـــى

قوانين ماكسويل لتوزيع السرعات والطاقات على جزيئات الغاز فى اطار النظرية الجزيئية

Maxwell Distribution Laws for Molecular Velocities and Kinetic Energies Within the Framework of Kinetic Theory of Gases

فى بداية الباب الأول تعرضنا الى كمية احصائية معينة وهـــى ($\overline{v^2}$ أو v^2_{rms}) متوسط مربع السرعات الجزيئية دون محاولة معرفة ماهو عدد الجزيئـــات (dN_v) التـــى تقع سرعاتها فى المدى ($(v), (v + dv)$) . ونحاول الآن مناقشة الاجابـــة علـــى هـــذا التساؤل .

أول من حاول الاجابة على مثل هذا السؤال هو ماكسويل (١٨٦٠) وتعتمد فكرتـــه الاساسية فى هذا الشأن على مايلى :

(١) فى أى لحظة من اللحظات يجب عدم توقع أن نجد أن جميع جزيئات عينة ما مـــن غاز يمتلك كل جزئ منها نفس الكمية من الطاقة بل على العكس هناك العديد مـــن السبل التى يتم بها توزيع الطاقة الكلية للغاز على جزيئاته .

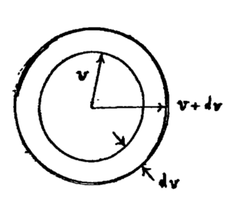
(٢) هل هناك توزيع معين للطاقة دون غيره يتميز بأنه بمجرد وصول عينة الغاز لـــه يستقر الحال كما هو دون تغير . وهل اذا ما بدأت مجموعة من جزيئـــات الغـــاز وهى على حالة معينة مختلفة عن هذا التوزيع سيمكنها التوصل اليه ويجعلها فـــى حالة مستقرة حينئذ .

(٣) المقصود بالقول ان غازا ما فى حالة مستقرة لا يعنى ان كل جزئ من جزيئاتـــه يحتفظ بسرعته كما هى ولكن المقصود ان عدد الجزيئات التى تمتلك سرعة فـــى مدى معين يظل كما هو لايتغير بمرور الزمن مادامت درجة حـــرارة الغـــاز لـــم تتغير .

حيز السرعة وتوزيع السرعات :

لجعل المعالجة الرياضية أسهل يتم التوزيع النظرى للسرعات على جزيئات الغاز فى حيز خاص بالسرعة ويُقصد به مجموعة.احداثياتها عبارة عن مركبات متجه السرعة الجزيئية (v) حيث $v^2 = v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2$

أى أن مركبات السرعة (v_x, v_y, v_z) تقوم بعمل المحاور لهذا الحيز وبالتالى فإن سرعة كل جزئ يمثلها متجه صادر من نقطة الأصل . وعند أى لحظة معينة يكون سطح أى كره مركزها منطبق على نقطة الأصل يمثل عند تلك اللحظة جميع الجزيئات التى لها نفس السرعة v حيث v نصف قطر الكرة بينما اذا اعتبرنا القشرة الكريه التى نصف قطرها v وسمكها dv فيتواجد داخلها نهايات متجهات جميع السرعات الجزيئية فى المدى ((v), (v + dv)). وبما أن عدد



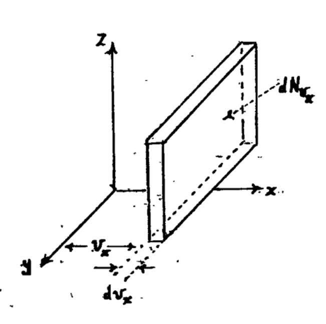
شكل (٢-١): قشرة كريه يتحدد داخلها نهايات متجهات السرعات الجزيئية فى المدى ((v), (v + dv)) وعدد هذه النهايات داخلها (dN_v) .

الجزيئات كبير جدا فان الكثافة العددية لهذه النقط داخل القشرة متجانسة . وسرعات الجزيئات المقابلة لها تتميز بمركبات فى المدى

$$((v_z), (v_z + dv_z)) , ((v_y), (v_y\ dv_y)) , ((v_x), (v_x + dv_x))$$

ولنعتبر منطقة ضيقة محددة بمستويين كبيرين موازيين للمستوى $(v_y - v_z)$ وتبعد مسافة (v_x) عنها واتساعها (dv_x) . بهذا يكون جميع الجزيئات التى تنتهى متجهات سرعاتها داخل هذه المنطقة سوف تكون مركبات سرعاتها السينية محددة بين $((v_x), (v_x + dv_x))$

فاذا كان عدد هذه النقــاط (dN_{vx}) فــإن النسبة (dN_{vx}/N) تكون عبارة عن دالــة للمركبة (v_x) كما أنها تعتمد على الفــرق (dv_x) بين موضعى المستويين . ويمكننا إذاً التعبير عنها كما يلى :



شكل (٢-٢): عدد الجزيئات dN_{vx} فى المدى $((v_x), (v_x + dv_x))$.

$$dN_{vx}/N = f(v_x)\, dv_x \qquad (2\text{-}1)$$

حيث تسمى $f(v_x)$ دالة التوزيع للمركبــة السينية للسرعة وتعتمد علـــى (v_x) دون غيرها من المركبتين الأخرتين . وبالطبع هذه النسبة فى معادلة (2-1) تُمثل أيضــا احتمالية أن أى جزئ يتم اختيــاره مــن جزيئات الغاز بصورة عشوائية تماما تكون المركبة السينية لســرعته محــددة بالمـــدى $((v_x), (v_x + dv_x))$.

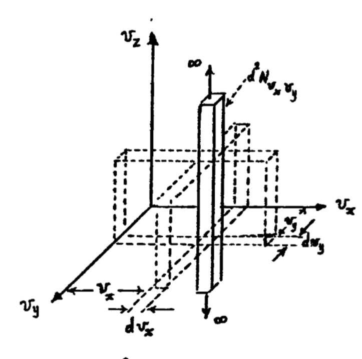
ويما أن جميع الاتجاهات متساوية الاحتمالية فإن نِسبتَى أعــداد الجزيئــات التــى مركبات سرعاتها بين $((v_y), (v_y + dv_y))$ وبين $((v_z), (v_z + dv_z))$ عبارة عن :

$$dNv_y/N = f(v_y)\, dv_y \qquad (2\text{-}2)$$

$$dNv_z/N = f(v_z)\, dv_z \qquad (2\text{-}3)$$

على التوالى . بمعنى أن التوزيع الخاص بكل مركبة للســرعة مســتقل عــن المركبتيــن الأخرتين . ولكن يلاحظ مايلى : ولو أن العدد (dNv_x) له سرعات مركباتها (v_x) تقــع فى المدى $((v_x), (v_x + dv_x))$ إلا أن نسبة منها فقط لها سرعات تقع مركباتها (v_y) فى المدى $((v_y), (v_y + dv_y))$ ولنرمز لهذه النسبة بالرمز $(d^2Nv_xv_y / dNv_x)$ حيث تعنى

عدد الجزيئات التـــى تقــع $(d^2 Nv_yv_y)$ المركبتين (v_x), (v_y) من سرعاتها فـــى المـــــــدى $((v_y),\ (v_y + dv_y))$, كما انها تمثل حــدا $((v_x), (v_x + dv_x))$ من الرتبة الثانية . وتساوى عدد النقـــط داخل القائم العمودى الموازى للمحـــور (v_z) والذى يبعـــد مســافة (v_x) عــن المحور (v_x) ومسافة (v_y) عن المحــور (v_y) ومســاحة مقطعــه $(dv_x\ .\ dv_y)$ ويمتد بين $(v_z = \pm\infty)$ ويمـــا أن عــدد الجزيئات كبير جدا ولا يوجــد تفضيــل بينها لأى اتجاه معين دون الآخرين فذلك يعنى ان النســـــب $(dNv_x\ /\ N)$ ، (dNv_y / N) من الرتبة الأولى وكذلــك النسب (dNv_xv_y / dNv_x) .. من الرتبة الثانية – جميعها يساوى بعضها البـــعض عَبْر الغاز كله .



شكل (٢–٣): العدد $(d^2Nv_xv_y)$ الــذى تقع المركبة (v_y) من سرعته فى المــدى $((v_y), (v_y + dv_y))$ المســتخلصة مــن عدد الجزيئات (dNv_x) المُحددَة المُركبة السينية (v_x) من ســرعته فــى المــدى $((v_x), (v_x + dv_x))$.

وعلى ذلك فأى عنصر حجم من الغاز يحتوى على عَينة من سرعات الجزيئـــات تُمثـــــل بقيـــــة حجــــــم الغــــــاز وهـــــــذا يعنـــــــى :

$$\frac{d^2 N_{v_x v_y}}{d N_{v_x}} = \frac{d N_{v_x}}{N} \qquad (2-4)$$

ولكن من معادلتى (2-1) ,(2-2) رأينا أن :

$$dNv_x = N \,.\, f(x) \,.\, dv_y \qquad , \qquad dNv_y = N \,.\, f(v_y) \,.\, dv_y$$

$$\therefore\ d^2 Nv_x v_y = N \,.\, f(v_x) \,.\, f(v_y) \,.\, dv_x \,.\, dv_y \qquad (2-5)$$

ويُمكننا أيضا ان نطبق هذه الطريقة لتشـمل اتجـاه (v_z) . فـإذا رمزنــا لعـدد الجزيئات التى تقع مركبات سرعاتها فى المدى

$$(\,(v_z), (v_z + dv_z)\,)\,,\ (\,(v_y), (v_y + dv_y)\,)\,,\ (\,(v_x), (v_x + dv_x)\,)$$

بالرمز $(d^3\, Nv_x\, v_y\, v_z)$ نجد أن :

$$d^3\, Nv_x\, v_y\, v_z = N \,.\, f(v_x) \,.\, f(v_y) \,.\, f(v_z) \,.\, dv_x\, dv_y\, dv_z \qquad (2-6)$$

وهذا العدد كما هو موضح فى شكل (٢-٤) يحتويــه متــوازى المســتطيلات ذو الأبعاد (dv_z, dv_y, dv_x) والكثافة العددية المقابلة له إذا تساوى حـــاصل قسـمته علـى الحجم$(dv_x\, dv_y\, dv_z)$ وبالتعبير عنها بالصورة$(\rho\,(v_x, v_y, v_z))$ إذاً :

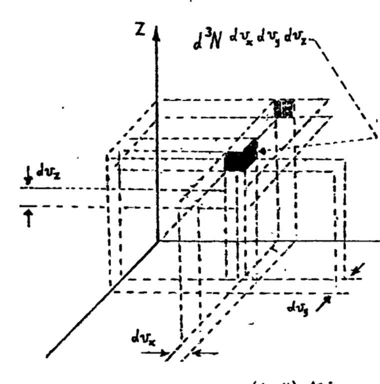
$$\rho(v_x\,,\, v_y, v_z) = \frac{d^3 N_{v_x v_y v_z}}{(dv_x\ dv_y\ dv_z)}$$

$$= N \,.\, f(v_x) \,.\, f(v_y) \,.\, f(v_z) \qquad (2-7)$$

وبما ان الكثافة العددية تتصف بأنها دالة متصلة للحجم فى حيز السرعة فإن تفاضلية الكثافة هذه يمكننا إذا كتابتها على الصورة التالية :

$$d\rho = (\partial\rho/\partial v_x)\, dv_x + (\partial\rho/\partial v_y)\, dv_y + (\partial\rho/\partial v_z)\, dv_z \qquad (2\text{-}8)$$

وفى نفس الوقت هذه الكثافة منتظمة نتيجة العدد الهائل لجزيئات الغاز وهذا يعنى ان التغير$(d\rho)$ يساوى صفرا بصرف النظر عن موضع العنصر الحجمى (dv_x, dv_y, dv_z) الذى نتدارسه كجزء من القشرة الكريه التى



شكل (٢-٤): رسم يوضح عنصر حجم من حيز السرعة (dv_x, dv_y, dv_z) وعدد الجزيئات داخله $d^3\ Nv_x\ v_y\ v_z$.

نصف قطرها v كما أشرنا فى شكل (٢-١) حيث

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

إذاً باجراء التفاضل الموضح فى معادلة (2-8) نحصل على :

$$d\rho = 0 = N.\frac{\partial f(\mathbf{v}_x)}{\partial \mathbf{v}_x}.f(\mathbf{v}_y).f(\mathbf{v}_z)d\mathbf{v}_x$$
$$+ N.\frac{\partial f(\mathbf{v}_y)}{\partial \mathbf{v}_y}.f(\mathbf{v}_x).f(\mathbf{v}_z)d\mathbf{v}_y$$
$$+ N.\frac{\partial f(\mathbf{v}_z)}{\partial \mathbf{v}_z}.f(\mathbf{v}_x).f(\mathbf{v}_y)d\mathbf{v}_z \qquad (2-9)$$

وبقسمة كل جانب من جانِبَى معادلة (2-9) على $N((v_x) . f(v_y) . f(v_z))$ تختزل الى مايلى :

$$\frac{1}{f(\mathbf{v}_x)}.\frac{df(\mathbf{v}_x)}{d\mathbf{v}_x}.dv_x + \frac{1}{f(\mathbf{v}_y)}.\frac{df(\mathbf{v}_y)}{d\mathbf{v}_y}.dy + \frac{1}{f(\mathbf{v}_z)}.\frac{df(\mathbf{v}_z)}{d\mathbf{v}_z}.d\mathbf{v}_z = 0 \qquad (2-10)$$

ولكن باجراء التفاضل على : v^2 = ثابت = $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

نلاحظ ان :

$$v_x . dv_x + v_y . dv_y + v_z . dv_z = 0 \qquad (2.11)$$

وللحصول على حل لمعادلة (2-10) والذى يحقق الشرط الموضح فى معادلـــة (2-11) يمكن تطبيق طريقة لَاجْرانْج[1] الخاصة بمعاملات الضرب الغير محددة . مع ملاحظة أن لدينا ثلاث كميات كميات غير معلومة فى معادلة (2-10) بينما لدينا معادلتين

---

[1] Lagrange

فقط . وتبعا لطريقة لاجرانج هذه يتم ضرب كل جانب من معادلة (2-11) فى معامل غير معلوم (فى المعتاد يُرمز له بالرمز λ) :

$$\lambda\ v_x\ dv_x + \lambda\ v_y\ dv_y + \lambda\ v_z\ dv_z = 0 \qquad (2\text{-}12)$$

ثم باضافة المعادلة الناتجة (2-12) الى معادلة (2-10) نجد أن :

$$\left(\frac{1}{f(v_x)}\frac{df(v_x)}{dv_x} + \lambda v_x\right)dv_x + \left(\frac{1}{f(v_y)}\frac{df(v_y)}{dv_y} + \lambda v_y\right)dv_y + \left(\frac{1}{f(v_z)}\frac{df(v_z)}{dv_z} + \lambda v_z\right)dv_z = 0 \qquad (2\text{-}13)$$

وحيث أنه يمكن إعتبار كل مُركبه من مُركبات السرعة (v_z, v_y, v_x) أنها متغـير مستقل . فهذا يَعنى فى معادلة (2-13) أن كلا من معاملات (dv_x), (dv_y), (dv_z) يساوى صفرا . أى أن :

$$\left.\begin{aligned} &\frac{df(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x dv_x = 0 \\ ,\ &\frac{df(v_x)}{f(v_y)} + \lambda v_y dv_y = 0 \\ ,\ &\frac{df(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z dv_z = 0 \end{aligned}\right] \qquad (2\text{-}14)$$

وبإجراء التكامل المباشر على معادلة (2-14) نحصل على :

$$\begin{aligned} \ln f(v_x) + \tfrac{1}{2}\lambda v_x^2 &= \alpha_1 \\ \ln f(v_y) + \tfrac{1}{2}\lambda v_y^2 &= \alpha_2 \qquad (2\text{-}15) \\ \ln f(v_z) + \tfrac{1}{2}\lambda v_z^2 &= \alpha_3 \end{aligned}$$

ومن التماثل التام لهذه المعادلات (2-15) ومع تذكُرنا أنه ليس هناك أى تفضيل بين المُركبات $(v_x), (v_y), (v_z)$ إذاً ثوابت التكامل $(\alpha_1), (\alpha_2), (\alpha_3)$ تُستَبدل بثابت مشترك (α). وإذا ما تذكرنا أن لوغاريتم أى عدد هو الأس الذى يرفع اليه الاساس لينتج العدد فان معادلات (2-15) يمكننا كتابتها فى الصورة التالية :

$$\left.\begin{aligned} f(v_x) &= \alpha e^{-\frac{\lambda v_x^2}{2}} \\ f(v_y) &= \alpha e^{-\frac{\lambda v_y^2}{2}} \\ f(v_z) &= \alpha e^{-\frac{\lambda v_x^2}{2}} \end{aligned}\right\} \rightarrow \qquad (2\text{-}16)$$

وبالتعويض عن هذه الدوال الثلاثة فى معادلة (2-7) نحصل على التعبير الخاص بالكثافة العددية للجزيئات

$$\begin{aligned} \rho(v) &= N.(\alpha e^{-\frac{\lambda v_x^2}{2}}).(\alpha e^{-\frac{\lambda v_y^2}{2}}).(\alpha e^{-\frac{\lambda v_z^2}{2}}) \\ &= N\alpha^3 e^{-\frac{\lambda v^2}{2}} = N\alpha^3 e^{-\beta^2 v^2} \qquad (2\text{-}17) \end{aligned}$$

حيث $\beta^2 \equiv \lambda/2$

وهذه هى معادلة ماكسويل الخاصة بدالة توزيع السرعات على الجزيئات ويلاحظ أنها دالة لقيمة السرعة وليست دالة لاتجاهات السرعة حيث تم الحصول عليها بفرض أن الغاز متجانس . ولكن علينا الآن التعرف على كل من " الثابتين " (α), (β) :

بمراجعة شكل (٢-١) سوف يتبين لنا أن :

$$dN_v = (4\pi v^2 dv).(\rho)$$

$$\therefore dN_v = (4\pi v^2 dv).(N\alpha^3 e^{-\beta 2v2})$$

$$\therefore dN_v = 4\pi N\alpha^3 v^2 e^{-\beta 2v2} dv \qquad (2\text{-}18)$$

وبإجراء التكامل على معادلة (2-18) بين $(v = o)$, $(v = \infty)$ يكون الناتج مساويا للعدد الكلى لجزيئات الغاز (N) كما يلى :

$$N = \int dN_v = 4\pi N\alpha^3 \int_o^\infty v^2 e^{-\beta^2 v^2} dv \qquad (2\text{-}19)$$

وإذا رمزنا للكمية $(\beta^2 v^2)$ بالرمز (ξ)

$$\therefore v^2 = \frac{\xi}{\beta^2} \quad , \quad v = \frac{\sqrt{\xi}}{\beta}$$

$$, \quad 2v\,dv = \frac{d\xi}{\beta^2} \quad , \quad dv = \frac{d\xi}{2\beta\sqrt{\xi}}$$

$$N=\int_o^\infty 4\pi N\alpha^3.(\frac{\xi}{\beta^2})e^{-\xi}\frac{d\xi}{2\beta\sqrt{\xi}}$$

$$=\frac{2\pi N\alpha^3}{\beta^2}\int_o^\infty \xi^{\frac{1}{2}}e^{-\xi}d\xi$$

$$=\frac{2\pi N\alpha^3}{\beta^3}\int_o^\infty \xi^{\frac{3}{2}-1}e^{-\xi}d\xi$$

$$N=\frac{2\pi N\alpha^3}{\beta^3}\Gamma(\frac{3}{2}) \qquad (2-20)$$

حيث عوّضنا بدالة جَامَا (Γ (3/2)) عن المقابل لها وهو التكامل :

$$(\int_o^\infty \xi^{\frac{3}{2}-1}e^{-\xi}d\xi)$$

وفى جدول (٢-١) نُلخص بعض القيم لهذه الدالة . ومن هــذا الجــدول نجــد أن الدالة (Γ (3/2)) تساوى ($\sqrt{\pi}/2$)

جدول (٢-١)

n	½	1	3/2	2	5/2	3	7/2	4
$\Gamma(n)$	$\sqrt{\pi}$	1	$\sqrt{\pi}/2$	1	$(3/4)\sqrt{\pi}$	2	$(15/8)\sqrt{\pi}$	6

$$\therefore \qquad N = \frac{2\pi N \alpha^3}{\beta^3} . (\frac{\sqrt{\pi}}{2})$$

$$\therefore \qquad \alpha = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \qquad (2-21)$$

وعلينا الآن تعيين β حتى نستطيع التعويض عنهما (α و β) فى جميع المعادلات التى تهمنا .

لهذا الغرض نستفيد من العلاقة الخاصة بالطاقة الداخلية (U) للغاز المثالى وهـى تساوى مجموع طاقات الحركة الانتقالية لجزيئات الغاز (N) :

$$U = \int_{o}^{\infty} (\frac{1}{2} m v^2) . dN_v \qquad (2-22)$$

$$\therefore \qquad U = \frac{2mN\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_{o}^{\infty} v^4 e^{-\beta^2 v^2} dv$$

ومرة أخرى بوضع ($\xi = \beta^2 v^2$)

$$\therefore \quad U = \frac{2mN\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_o^\infty \left(\frac{\xi}{\beta^2}\right)^2 . e^{-\xi} . \frac{d\xi}{2\beta\sqrt{\xi}}$$

$$= \frac{mN}{\sqrt{\pi}\beta^2} \int_o^\infty \xi^{\frac{5}{2}-1} e^{-\xi} d\xi$$

$$= \frac{mN}{\sqrt{\pi}\beta^2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{mN}{\sqrt{\pi}\beta^2} . \frac{3\sqrt{\pi}}{4} = \frac{3mN}{4\beta^2} \qquad (2-23)$$

ولكننا درسنا قبل ذلك أن الطاقة الداخلية (U) للغاز المثالى عبـارة عـــــــن (U = (3/2) NkT) . إذاً

$$\frac{3}{2} NkT = \frac{3mN}{4\beta^2}$$

$$\therefore \quad \beta = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \qquad (2-24)$$

وبالتالى – بما ان $(\alpha = \beta / \sqrt{\pi})$:

$$\alpha = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \qquad (2-25)$$

وبالتعويض من هاتين المعادلتين (2-24), (2-25) فى معادلة (2-18) :

$$\frac{dN_v}{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \qquad (2-26)$$

أى أن :

$$dN_v = N.\left(\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = N.f(v).dv \qquad (2-27)$$

بينما تعطينـــا معـــادلات (2-1) و (2-2) و (2-3) بمعاونـــة معادلـــة (2-16) المعادلات التالية :

$$\left.\begin{aligned} dNv_x &= N.f(v_x).dv_x = N.\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot dv_x \\ dNv_x &= N.f(v_y).dv_x = N.\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \cdot dv_y \\ dNv_z &= N.f(v_z).dv_z = N.\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \cdot dv_z \end{aligned}\right] \rightarrow \qquad (2-29)$$

وفى هذه المعادلات (2-28) ,(2-29) تسمى الـــــدوال ($f(v)$) ، ($f(v_x)$) ، ($f(v_y)$) ، ($f(v_z)$) بدوال ماكسويل أو دوال ماكسويل – بولتزمان لتوزيع الســـرعات . والفرق بين ($f(v)$) والدوال الأخرى هو أن ($f(v)$) تعطينا توزيع الجزيئـــات حســب القيم المطلقة للسرعات بصرف النظر عن الاتجاهات بمعنى أنه إذا كان لدينا عينة معينـــة من غاز درجة حرارته (T) وتشتمل على عدد كلى (N) من الجزيئات فإن (dN_v) تكـون عبارة عن عدد الجزيئات فى هذه العينة المحدد سرعاتها فى المـــدى (v) و (v + dv)

بصرف النظر عن الاتجاهات . ويلاحظ ان هذه الدالة ($f(v)$) كونها تساوى المقـــــدار ($(dN_v/dv) / N$) فهى عبارة عن العدد النسبى للجزيئات (dN_v/N) التـــى تتحــرك بسرعات محددة فى مدى (dv) قدره واحد صحيح ويقع حول قيمة السرعة (v) . وتُعطَى قيمة ($f(v)$) بالعلاقة التالية :

$$f(v)=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \qquad (2-30)$$

لذلك يمكن اعتبار هذه الدالة ($f(v)$) انها عبارة عن الاحتمالية الخاصة بالســرعـــة (v) إذ أنها أيضا تتميز بالخاصية التالية :

$$\int_o^{\infty} f(v).dv=\int_o^{\infty}\frac{1}{N}\left(\frac{dN_v}{dv}\right).dv=1 \qquad (2-31)$$

هذا بالنسبة للدالة ($f(v)$) . أما الدوال الأخرى لماكسويل $(f(v_x)), (f(v_y)), (f(v_z))$ فإن كلا منها يعطينا توزيع الجزيئات حسب مُركبة واحدة من مُركبات السرعة (v) الثلاثـــة $(v_x), (v_y), (v_z)$. ويلاحظ فى معادلات (2-29) عدم وجود (v^2) فى الجـــانب الأيمـــن لأى منها كما هو الحال فى معادلة (2-28) التى تعطينـــا (dN_v) . وبـــالطبع (dNv_x) – على سبيل المثال – تعطينا عدد الجزيئات المحددة المركبة السينية لسرعاتها فـــى المــدى $(v_x), (v_x + dv_x)$. وسوف يتضح الفرق ايضا بين ($f(v_x)$) – علـــى ســبيل المثـــال ايضا– وبين ($f(v)$) فى شكلى (٢-٥) و (٢-٦) فأول ما يلاحظ بالنسبة لمنحنى الدالـــة (dNv_x/dv_x) أنه يتميز بتماثل حول المحور الرأسى المقام عند ($v_x = 0$) ويصل عندهـــا الـــــــى قيمـــــــة قصـــــــوى تســـــــاوى

$$\left(N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\right)$$

كما يلاحظ أن مساحة شريط ضيق بين قيمتين (v_x) و $(v_x + dv_x)$ عبارة عن عدد الجزيئات (dN_{vx}) التى تقع قيم المركبة السينية لسرعاتها فى المدى $(v_x), (v_x + dv_x)$. وعلى ذلك تكون المساحة الكلية تحت المنحنى بأكمله عبارة عن العدد الكلى للجزيئات فى عينة الغاز التى نتحدث عنها .

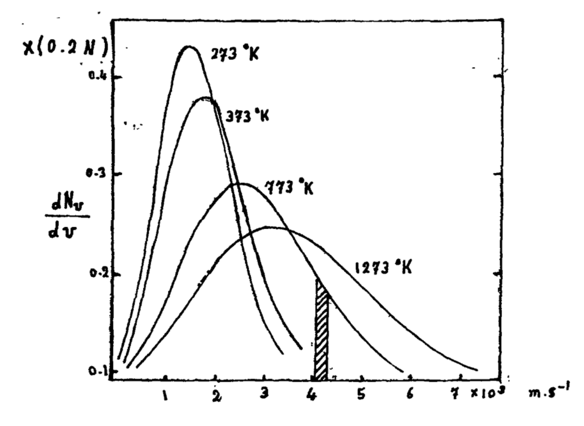
شكل (٢-٥): دالة ماكسويل لتوزيع المركبة السينية للسرعة على جزيئات عينة من غاز ما .

أما شكل (٢-٦) فيشتمل على أربع منحنيات للدالة (dN_v/dv) لعينة من غاز الايدروجين (الوزن الجزيئى الكيلوجرامى يساوى ٢,٠٠ كجم) عند درجات الحرارة التالية :

$$(T_1 = 273\ ^oK\ ,\quad T_2 = 373\ ^oK\ ,\quad T_3 = 773\ ^oK\ ,\quad T_4 = 1273\ ^0K)$$

ويلاحظ فيها مايلى :

- لاتشتمل على التماثل الموجود بشكل (٢-٥) .
- المساحة بين المنحنى وبين محور (v) الأفقى يساوى عدديا العدد الكلى للجزيئات (N) ولذلك الاربع مساحات الموجودة تحت المنحنيات الاربعة متساوية .
- بارتفاع درجة حرارة عينة الغاز يزيد اتساع مدى السرعات التى تتخذها الجزيئات (N)



شكل (٢-٦): دالة ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات المطلقة لعينة من غاز الايدروجين عند اربع درجات حرارة مختلفة .

- بارتفاع درجة حرارة عينة الغاز تزاح النهاية العظمى للمنحنى فى اتجاه السرعات الاكبر فى حين ان القيمة المطلقة لهذه النهاية العظمى تنقص وهى تقابل السرعة ذات الاحتمالية الاكبر[١] اى السرعة التى يتحرك بها اكبر عدد من الجزيئات ولنرمز لها بالرمز (v_{mp}) .

ومن هذا المعنى للسرعة (v_{mp}) يمكن الحصول على تعبير رياضى خاص بها وذلك بأن نُجرى عملية التفاضل على (dN_v/dv) بالنسبة للسرعة (v) ثم مساواة الناتج بالصفر . كما يلى :

[١] Most Probable

$$\frac{dN_v}{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \qquad (2-26)$$

$$\frac{d}{dv}\left[\frac{4N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right] = 0$$

$$v^2\left[e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\left(-\frac{m.2v}{2kT}\right) + 2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right] = 0$$

وذلك عندما تكون $v_{mp} = v$

$$v_{mp}^2 = \frac{2kT}{m} \qquad , \qquad \therefore v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \qquad (2-32)$$

بجانب هذه السرعة (v_{mp}) تتميز أى عينة من الغاز بسرعتين مختلفتيـــن الأولـــى سبق ذكرها اثناء دراستنا لمعادلة ضغط الغاز المثالى وهى ($\overline{v^2}$) متوسط مربع الســـرعات والأخرى السرعة المتوسطة ($\bar{v}$) وفيما يلى نستنتج التعبير الخاص بكل :

متوسط سرعة الجزيئات ($\bar{v}$) :

$$\because \qquad \bar{v} = \frac{\sum v_i}{N} = \frac{\int_0^\infty v\, dN_v}{N} \qquad (2-33)$$

$$\therefore \qquad \bar{v} = \int_o^\infty \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_o^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

وإذا وضعنا (ξ) بدلا من ($mv^2/2\,kT$)

$$\therefore \qquad d\xi = \sqrt{\frac{2m}{kT}} . \xi^{1/2} dv$$

$$\therefore \qquad \bar{v} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} . \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} . \int_o^\infty \left(\frac{2\xi kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} . e^{-\xi} . \sqrt{\frac{kT}{2m}} . \frac{d\xi}{\sqrt{\xi}}$$

$$= 2\sqrt{\frac{2\,kT}{\pi\,m}} \int_o^\infty \xi^{2-1} . e^{-\xi} d\xi$$

$$= 2\sqrt{\frac{2\,kT}{\pi\,m}} . \Gamma(2) = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} . (1)$$

وذلك بالتعويض عن ($\Gamma(2)$) من جدول (٢-١)

$$\therefore\ \check{v} = v_{avg} = \text{السرعة المتوسطة} = \sqrt{8\,kT / \pi\,m} \qquad (2\text{-}34)$$

متوسط مربع سرعة الجزيئات $((v_{rms})^2 \equiv (\overline{v^2}))$:

$$\because \qquad \overline{v^2} = \frac{\sum v_i^2}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v^2 \cdot dN_v}{N} \qquad (2-35)$$

$$\therefore \qquad \overline{v^2} = \frac{1}{N}\int_0^{\infty} v^2 . (4N\pi (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} (\frac{m}{2kT})^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

ومرة أخرى بوضع $[\xi = (m/2kT)\, v^2]$

$$\therefore d\xi = \sqrt{\frac{2m}{kT}}\, \xi^{1/2} dv$$

$$\therefore \qquad \overline{v^2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} (\frac{m}{2kT})^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{4k^2T^2}{m^2} e^{-\xi} \xi^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{kT}{2m}} d\xi$$

$$= \frac{4kT}{m\sqrt{\pi}} \Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{4kT}{m\sqrt{\pi}} . \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$$

$$\therefore \qquad \overline{v^2} = (v_{rms})^2 = \frac{3kT}{m}$$

$\therefore \quad \bar{v} = v_{rms} = \sqrt{3\, kT/m} =$ جذر متوسط مربع السرعات الجزئية (2-36)

مثال (٢-١) :

لكل منحنى فى شكل (٢-٦) احسب v_{rms}, $\bar{v}$, v_{mp}

الحـــــل :

بالتعويض المباشر فى المعادلات : $v_{mp} = \sqrt{2 kT/m}$

$$\bar{v} = \sqrt{8 kT / \pi m} \quad , \quad v_{rms} = \sqrt{3 kT / m}$$

تنتج القيم الموضحة فى جدول (٢-٢)

درجة الحرارة (T)	273	373	773	1273
سرعة الاحتماليـــة القصــوى (m/s) (v_{mp})	$1.53x10^3$	$1.79x10^3$	$2.58x10^3$	$3.32x10^3$
متوسط الســرعات الجزيئيــة (m/s) ($\bar{v}$)	$1.73x10^3$	$2.02x10^3$	$2.92x10^3$	$3.74x10^3$
جذر متوسط مربع الســرعات الجزيئية (m/s) (v_{rms})	$1.88x10^3$	$2.19x10^3$	$3.16x10^3$	$4.06x10^3$

مثال (٢-٢) :

عينة من غاز الايدروجين تشتمل على عدد كلى مـــن الجزيئـــات (N) يســـاوى (10^{16}) جزئ . فإذا كانت درجة حرارة الغاز ($373\ ^oK$) . احسب عدد الجزيئات التـــى سرعاتها بين القيمتين (v_{mp}), ($\bar{v}$) وكذلك التى بين ($\bar{v}$), (v_{rms}) .

الحـــــل :

علينا ان نستنتج فى بداية الحل علاقة رياضية خاصة بعـــدد الجزيئـــات ($N_{o \to v}$) التى سرعاتها تُغطى المَدَى من ($v = 0$) الى ($v = v$) . ثم بعد ذلك يتم تطبيق مثل هـــذه

العلاقة المُستنتجة لكل من $(v = v_{mp}), (v = \bar{v}), (v = v_{rms})$ وبهذا يمكن حساب الاعداد المطلوبة .

للحصول على عدد الجزيئات التى سرعاتها تغطى المدى من $(v = 0)$ الى المدى $(v = v)$ نلاحظ ان هذا العدد عبارة عن :

$$(N_{0\to v}) = \int_0^v dN_v = \int_0^v \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

وبوضع $\left(\eta = \sqrt{m/2\,kT}\,.\,v\right)$ وإذاً $(dv = (v.d\eta)/\eta)$ نحصل على :

$$(N_{0\to v}) = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^v \frac{\eta^3}{v^3} . v^2 e^{-\eta^2} . \frac{v d\eta}{\eta}$$

$$= \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^v \eta^2 e^{-\eta^2} d\eta = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^v \eta^2 \left(-\frac{de^{-\eta^2}}{2\eta}\right)$$

$$= -\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \int_0^v \eta . de^{-\eta^2}$$

$$= -\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \left(\eta . e^{-\eta^2} - \int_0^v e^{-\eta^2} d\eta\right)$$

$$= N \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^v e^{-\eta^2} d\eta - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \eta e^{-\eta^2}\right)$$

$$= N \left(\mathrm{erf}(\eta) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \eta e^{-\eta^2}\right) \qquad (2-37)$$

حيث ($erf(\eta)$) هى دالة الخطأ وفيما يلى بعض القيم لها.والمقصـــود بدالـــة الخطـــأ التعبير الرياضى التالى :

$$erf(\eta)=\int_{o}^{\infty}\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-\eta^{2}}d\eta \qquad (2-38)$$

جدول (٢-٣)

دالة الخطأ $erf(\eta)$	η	دالة الخطأ $erf(\eta)$	η	دالة الخطأ $erf(\eta)$	η
0.9953	2.0	5.8427	1.0	0	0
0.9981	2.2	0.9103	1.2	0.2227	0.2
0.9993	2.4	0.9523	1.4	0.4284	0.4
0.9998	2.6	0.9763	1.6	0.6039	0.6
0.9999	2.8	0.9891	1.8	0.7421	0.8

وفى المثال الحالى لدينا :

$$\eta=\sqrt{\frac{m}{2kT}}.v=\frac{v}{v_{mp}}$$

$$, \quad v=v_1=v_{mp}\,, \quad \therefore \eta_1=1 \quad , \quad \therefore erf(1)=0.8427$$

$$, \quad v=v_2=\bar{v}\,, \quad \therefore \eta_2=1.128, \quad \therefore erf(1.128)=0.8924$$

$$, \quad v=v_3=v_{rms}\,, \quad \therefore \eta_3=1.224, \quad \therefore erf(1.224)=0.9154$$

$$\therefore (N_{0\to v_{mp}}) = N(\text{erf}(\eta_1) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}(\eta_1)e^{-\eta_1^2}) = 0.397N$$

$$, \quad (N_{0\to \bar{v}}) = N(\text{erf}(\eta_2) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}(\eta_2)e^{-\eta_2^2}) = 0.439N$$

$$, \quad (N_{0\to v_{rms}}) = N(\text{erf}(\eta_3) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}(\eta_3)e^{-\eta_3^2}) = 0.466N$$

إذاً بين السرعة (v_{mp}) والسرعة ($\bar{v}$) عدد الجزيئات يساوى (N (0.397 – 0.439))
وبين السرعة ($\bar{v}$) والسرعة (v_{rms}) عدد الجزيئات يساوى (N (0.439 – 0.464))
حيث ($N = 10^{16}$) .

وهذا يعنى ان عدد جزيئات الغاز المعطى فى المثال وسرعاتها بين (v_{mp}), ($\bar{v}$) يساوى (٤,٢ × ١٠^١٤ جزيئا).
والعدد بين ($\bar{v}$), (v_{rms}) يساوى (٢,٥ × ١٠^١٤ جزيئا) .

مثـــال (٢-٣) :

استنتج للغاز المثالى تعبيرا لدالة ماكسويل لتوزيـــع الجزيئـــات حســب الطاقـــات (f(E)) مستخدما دالة ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات ((f(v)) .

الحـــل :

فى حيز الاحداثيات ليكن عدد الجزيئات التى تتراوح طاقاتها الحركية بيـن (E) و (E + dE) هو (dN_E) .

وبما أن :

$$E=\frac{1}{2}mv^2 \qquad , \qquad dE=\sqrt{2\,mE}\,.dv$$

$$, \qquad f(v)=\frac{dN_v}{dv}=\frac{4N}{\sqrt{\pi}}(\frac{m}{4kT})^{\frac{3}{2}}v^2e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$f(E)=\frac{dN_E}{dE/\sqrt{2mE}}=\frac{4N}{\sqrt{\pi}}(\frac{m}{2kT})^{\frac{3}{2}}.(\frac{2E}{m}).e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$=\frac{2N}{\sqrt{\pi}}.\frac{\sqrt{E}}{(kT)^{3/2}}.e^{-\frac{E}{kT}} \qquad (2-39)$$

وهى دالة ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب الطاقات .

البرهان التجريبى على صحة قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات :

ولَو أنْ الشواهد التجريبية أثْبتت باسلوب غير مباشر صحة قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات (مثل دراسات الأطياف الكهرومغناطيسية وتأثير دُوبْلر[1] وتأثير مُوسْباوورواشعاعات الليزر ... الخ) إلا أن البرهان المباشر على صحة هذا القانون كانت مطلبا علميا نظرا لأن قانون ماكسويل مبنى أساسا على فرض أنْ مركبات السرعة (v_z, v_y, v_x) كل منها مستقل عن الآخر وهذا الافتراض محتاج لِما يُبرّره . من هذه المحاولات التجربة التالية :

---

[1] Doppler

تجربية إلدِرْبِرْج[1]:

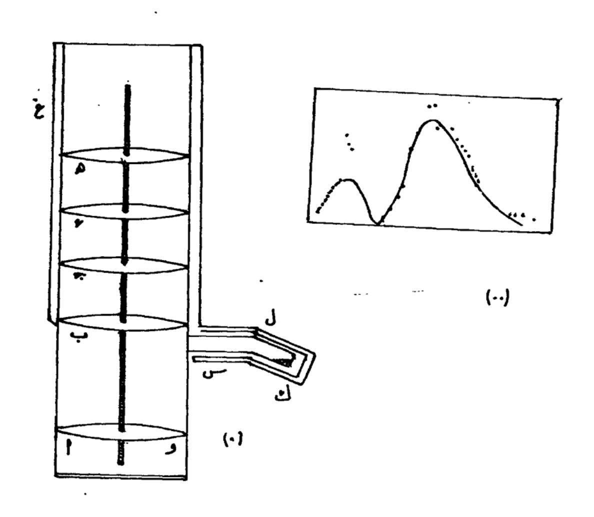
تعتبر هذه التجربة أول اسلوب مباشر وناجح لاثبات صحة قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب السرعات . وفيها يستخدم جهاز تعتمد فكرة تشغيله على السماح للجزئ باختراق فتحة فى قرص لتصل خلال فتحة فى قرص آخر الى هدف مهيأ للكشف عن هذا الجزئ بطريقة قياس الشدة الضوئية .

وموضح فى شكل (٢-٧) تبسيط لتركيب الجهاز المستخدم فى هذه التجربة ويتكون من انبوبة زجاجية كبيرة مفرغة من الهواء (بحيث يكون متوسط المسار الحر (λ) لجزيئات بخار الكادميوم المستخدم فى التجربة اكبر عدة مرات من طول الانبوبة – راجع صفحة (٧٤) ومركب داخلها مجموعة من الاقراص المعدنية ويشتمل كل منها على فتحات شقية ممتدة من مركز القرص الى حافته (بكل قرص مائة من هذه الشقوق). وجميع تلك الاقراص مثبتة خلال مراكزها فى عمود معدنى مشترك يدور حوالى ١٢٠ لفة فى الثانية الواحدة بواسطة موتور خاص وينقل هذه الحركة الدائرية الى الاقراص المعدنية وتعمل هذه المجموعة عن طريق هذا الاسلوب عمل "مرشح للسرعات الجزيئية" على نمط يشبه فكرة تجربة فيزو الشهيرة لتعيين سرعة الضوء (وتطبق نفس الفكرة للآن لتعيين سرعات الاشعاعات النيوترونية فى المفاعلات النووية) .

وعلى احد جوانب الانبوبة ومتصل بتجويفها عن طريق فتحة جانبية انبوبة الومنيوم تحتوى على مادة الكادميوم التى يتم تبخيرها تدريجيا اثناء اجراء التجربة وذلك عن طريق تسخينها بتيار كهربى مناسب . ويمكن أن نُبسط مفهوم عمل مرشح السرعات بأن نفترض بداية ان الانبوبة تشتمل على قرصين فقط (ب ، هـ) – أول قرص وآخر قرص فى شكل(٢-٧) – وأن بكل منهما شق واحد فقط بدلا من المائة فتحة المشار اليها:

---

[1] Elderberg



(٠) و أ = دوار

ب ، جـ ، د = اقراص دائرية لكل منها مائة شق من حافته الى مركزه

غ = غلاف من الهواء السائل

ك = مادة الكادميوم

ل = انبوبة من الالومنيوم

س = سخان كهربى

(٠٠) نقاط المشاهدات التجريبية موزعة بالنسبة للمنحنى النظـــرى لتوزيـــع ماكســـويل لسرعات جزيئات بخار الكادميوم .

شكل (٢-٧)

عندما تكون سرعة كل من هاذين القرصين بطيئة للغاية يحدث ترسيب لبخار الكادميوم لِيُسجل خطاً على الهدف الزجاجى يُستخدم كمرجع للقياس فيما بعد . وهذا الهدف يتم طوال التجربة تبريده بواسطة هواء سائل .

وعند زيادة السرعة الزاوية لهاذين القرصين فإن القرص العلوى (هـ) يتحرك مسافة دائرية معينة خلال فترة تغطية جزئ بخار الكادميوم المسافة (ب هـ) بين القرصين. ونتيجة لذلك يتم ترسب البخار على الهدف الزجاجى ومنتشرا عليه حيث تقابل الترسيبات الأقرب الى الخط المرجعى (الخط المقابل لازاحة لاشئ) الجزيئات الاسرع. وبفحص الهدف الزجاجى بواسطة مقياس للشدة الضوئية يتم تعيين العدد النسبى لجزيئات البخار التى تتصف بسرعة معينة لحظة خروجها من فرن التبخير .

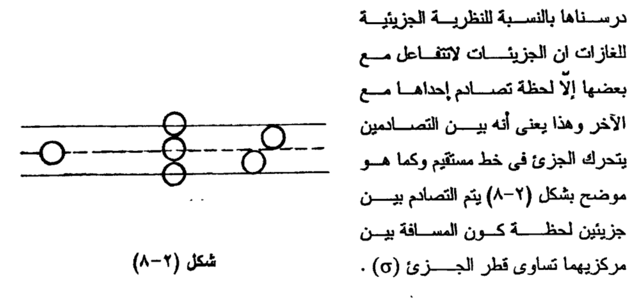
ولاختزال زمن إجراء التجربة إستخدم إلدبريدج اقراصا عديدة بدلا من اثنين فقط. ويكل قرص مائة فتحة شقيه كما اشير قبل ذلك فى البداية . ويتم ضبط هذه الشقوق قبل إجراء التجربة بحيث تكون على امتداد خطوط طولية واحدة موازية لمحور دورانها .

ويتضح فى شكل (٢-٧) التوافق الجيد بين النتائج التجريبية والحسابات المبنية على قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات تبع السرعات .

متوسط المسار الحر لجزئ الغاز بين جزيئاته : (λ)

يعرّف متوسط المسار بأنه المسافة المتوسطة التى يتحركها جزئ الغاز بين تصادمين متتالين . وهى من الكميات الفيزيائية المرتبطة بخصائص أساسية متعددة للغاز مثل معامل التوصيل الحرارى ومعامل اللزوجة وغيرهما.

من ضمن الفروض الاساسيةالتى درسناها بالنسبة للنظرية الجزيئية للغازات ان الجزيئات لاتتفاعل مع بعضها إلّا لحظة تصادم إحداها مع الآخر وهذا يعنى أنه بين التصادمين يتحرك الجزئ فى خط مستقيم وكما هو موضح بشكل (٢-٨) يتم التصادم بين جزيئين لحظة كون المسافة بين مركزيهما تساوى قطر الجزئ (σ) .



شكل (٢-٨)

وحيث أن متوسط سرعة الجزيئات ($\bar{v}$) اذا المسافة التى يغطيها جزئ ما بتحركه خلال فترة زمنية (t) عبارة عن ($\bar{v}.t$) . وتكون عدد التصادمات التى تحدث لهذا الجزئ تساوى عدد الجزيئات التى تتواجد مراكزها داخل اسطوانة نصف قطرها (σ) وطولها يساوى المسافة الكلية ($\bar{v}.t$) أى ان هذا العدد يساوى $[(n).(\pi\sigma^2 \; . \; \bar{v}t)]$ حيث (n) الكثافة العددية للجزيئات. وعلى ذلك بقسمة المسافة الكلية ($\bar{v}.t$) التى تحركها الجزئ على عدد التصادمات التى حدثت له خلال تغطيته لهذه المسافة تعطينا (λ) متوسط المسار الحر . أى أن :

$$\lambda = 1/(\pi\sigma^2 n) = \text{متوسط المسار الحر للجزى} \qquad (2\text{-}40)$$

ملحوظة :

بِأخذ قانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات حسب سرعاتها فى الاعتبار معادلـــــة (2-40) تصبح $(\lambda = 0.707 / \pi\sigma^2 n)$.

إحتمالية التحرك الحر (أى دون أى تصادم) لجزئ خلال مسافة معينة :

فرصة أن يحدث لجزئ ما من جزيئات الغاز تصادم أثناء تحركه مســـافة (dL) تتناسب مع $(1/\lambda)$ ومع (dL) ولكنها لاتعتمد على المسافة التى تحركها مسبقا .

ولنرمز لفرصه أن يتحرك الجزئ بعد تصادم ما على الاقل أى مســافة (L) دون تصادم آخر بالرمز $f(L)$. بَعْد هذه المسافة (L) التى تحركها الجزئ بحرية فان فرصـــة أن يحدث له تصادم خلال مسيرته مسافة إضافية (dL) هى (dL/λ) .

أى أن فرصة أن يَعْبر تلك المسافة الاضافية (dL) دون تصادم هـــــــــــــــــى $(1 - dL/\lambda)$.

إذاً فرصة أن يَعْبر المسافة الكلية $(L + dL)$ دون تصادم – وهى $f(L + dL)$ – عبارة عن حاصل ضرب $(f(L))$ فى $(1 - dL/\lambda)$. أى أن :

$$(1 - \frac{dL}{\lambda}) f(L) = f(L + dL)$$

$$\therefore \quad f(L) - \frac{dL}{\lambda} f(L) = f(L) + f(dL) = f(L) + \frac{df(L)}{dL} dL$$

$$\therefore -\frac{df(L)}{f(L)} = \frac{dL}{\lambda}$$

$$\therefore f(L) = const.e^{-L/\lambda} \qquad (2-41)$$

$$, \quad \therefore f(L=0) = 1$$

$$\therefore f(L) = e^{-L/\lambda} \qquad (2-42)$$

وهذه تعطينا فرصة تحرك جزئ بعد تصادم ما مسافة (L) دون ان يحـــدث لـــه تصادم آخر .

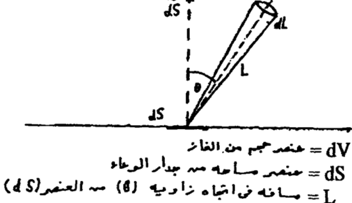
العدد الكلى لتصادمات جزيئات الغاز مع وحدة المساحة من جدار الوعاء الذى يحتويه :

بما أن السرعة المتوسطة لجزيئات الغاز هى ($\bar{v}$) فذلك يعنى أن المسافة الكليـة التى يتحركها العدد (n) الموجود فى وحدة الحجم خلال الثانية الواحدة عبارة عـــــن ($n . \bar{v}$) .

وخلال تحركها هذه المسافة الكلية تحدث تصادمات بين هذه الجزيئات (n) عددهـا الكلى ($n_{coll.}$) تكون إذاً عبارة عن حاصل قسمة ($n . \bar{v}$) على متوسط المسار الحـــر (λ) ولكن بما أن كل تصادم يتم بمشاركة جزيئين إذاً علينا القسمة على إثنين . أى أن :

$$\underset{\text{الحجم}}{\text{فى وحدة}} \; (n_{coll.}) \; \underset{\text{الواحدة}}{\text{فى الثانية}} = \frac{n.\bar{v}}{2\lambda} \qquad (2-43)$$

واذا افترضنا ان هذه النتيجة تنطبق ايضـــا على الجزيئات التى تتحرك بـــالقرب مـــن جدار الوعاء الذى يحتوى الغـــاز فـــان اى عنصر (dV) من حجم الغاز $(dL . (L^2 . d\omega))$ كالموضح فى شكل (٢-٩) تحـــدث داخله خلال الثانيـــة الواحـــدة عـــدد مـــن التصادمات $(n_{coll.})_{dV}$ عبارة عن حـــاصل ضرب حجمه $(dL . (L^2 . d\omega))$ فـــى



شكل (٢-٩)

$(n. \bar{v}/2\lambda)$ وبما ان كل تصادم يشترك فيه جزيئين إذاً عدد الجزيئات التى تنطلـــق مـــن هذا الحجم العنصرى $(dL.(L^2.d\omega))$ خلال الثانية الواحدة فى جميع الاتجاهات يساوى

$$n_{mol.} = (\frac{n.\bar{v}}{2\lambda}).(dL.L^2.d\omega).(2)$$

$$= \frac{n.\bar{v}.dL.L^2.d\omega}{\lambda} \qquad (2-44)$$

ومن هذا العدد يكون نصيب عنصر مساحة (dS) من الجدار هو الجزيئات المنطلقة فـــى اتجاه (θ) وهى الزاوية التى بين عنصر الحجم (dV) من الغاز والعمـــود المقـــام علـــى عنصر المساحة (dS) . وهذه عددها عبارة عن :

$$(n'_{mol.})^{\theta}_{dS} = (\frac{dS.\cos\theta}{4\pi L^2}).(\frac{dL.L^2.d\omega.n.\bar{v}}{\lambda}) = \frac{n.\bar{v}.dS.\cos\theta.dL.d\omega}{4\pi\lambda}$$

(2.45)

ولكن أثناء انطلاق هذا العدد الى العنصر (dS) يحدث لنسبة منه تصادمات والباقى هو الذى يصل فعلاً للعنصر (dS) دون أن يحدث له تصادم . وعدد تلك الجزيئات التى يتم لها الوصول الى (dS) عبارة عن :

$$(n_{mol.})^{\theta}_{dS} = \left(\frac{n.\bar{v}.dS.\cos\theta.dL.d\omega}{4\pi\lambda}\right).\left(e^{-\frac{L}{\lambda}}\right) \qquad (2-46)$$

وحيث أن الزاوية المجسمة (dω) بالنسبة للعنصر (dS) ممتدة من (L = 0) الى (L = ∞) – المليمتر الواحد بالنسبة للجزئ الواحد يُعتبر ∞ – إذاً عدد الجزيئات المنطلقة الى (dS) وتصل اليه خلال هذه الزاوية المجسمة (dω) يكون مساويا لما يأتى:

$$(n_{mol.})^{d\omega}_{dS} = \int_0^{\infty}\left(\frac{n.\bar{v}.dS.\cos\theta.d\omega}{4\pi\lambda}\right)e^{-\frac{L}{\lambda}}dL = \frac{n.\bar{v}.dS.\cos\theta.d\omega}{4\pi} \qquad (2-47)$$

وبما أن كل جزئ من هذا العدد بوصوله الى المساحة (dS) يصطدم بها.إذاً هذا العدد يُمثل ايضا عدد التصادمات التى يستقبلها العنصر (dS) خلال الثانية الواحدة من خلال الزاوية المجسمة ($d\omega = 2\pi \sin\theta\, d\theta$) . وباجراء التكامل على الزاوية المجسمة الكلية التى يواجهها العنصر (dS) بين ($\theta = 0$), ($\theta = \pi/2$) نحصل على عدد التصادمات الكلية فى الثانية الواحدة التى يستقبلها العنصر dS :

$$(N_{coll.})^{dS}_{\text{فى الثانية الواحدة}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{n.\bar{v}.dS.\cos\theta.2\pi.\sin\theta d\theta}{4\pi}$$

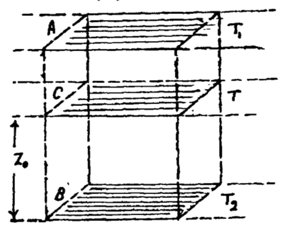
$$= \left(\frac{n.\bar{v}.dS}{2}\right)\left[\frac{\sin^2\theta}{2}\right]_0^{\pi/2} = \frac{n.\bar{v}.dS}{4} \qquad (2-48)$$

وبذلك يكون العدد الكلى للتصادمات التى تستقبلها وحدة المساحة فى الجدار خلال الثانية الواحدة :

$$(n_{Col.})_{\text{فى الثانية الواحدة}}^{\text{وحدة المساحة من الجدار}} = \frac{n.\bar{v}}{4} \qquad (2-49)$$

العلاقة بين متوسط المسار الحر للجزئ (λ) ومعامل التوصيل الحرارى للغاز (K) :

هذه العلاقة تعطينا مثال آخر لعلاقة رياضية تربط بين خاصية جزيئية (ميكروسكوبية) لجزيئات الغاز وهى متوسط المسار الحر (λ) وخاصية ماكروسكوبية خاصة بالغاز وسلوكه الديناميكى الحرارى وهو معامل التوصيل الحرارى للغاز (K).فى شكل (٢-٩) يوضح ثلاث طبقات متوازية (موازية للمستوى ((x-y)) من غاز. الطبقة (A) درجة حرارتها T_1 والطبقة (B) درجة حرارتها (T_2) أصغر من (T_1) – بذلك نوفر الحديث عن انتقال الحرارة بالحمل – أما الطبقة (C) التى تبعد مسافة (Z_0) فدرجة حرارتها (T) بين (T_1) و (T_2) ولنفرض ان متوسط طاقة الجزئ (E) عند الطبقة (C).



شكل (٢-٩'): رسم توضيحى يمثل ثلاث طبقات من عينة غاز يوجد بينها ميل فى درجات الحرارة فى اتجاه المحور (Z) .

وتبعا لمعادلة (2-47) فإن :

$$(n_{mol.})_{dS}^{d\omega} = \frac{n.\bar{v}.dS.\cos\theta.d\omega}{4\pi} \qquad (2-47)$$

واذا اخترنا وحدة المساحة من الطبقة (C) – أى أن (dS = 1) وعوضنا عن $(d\omega)$ بما تساويه $(2\pi \sin\theta\, d\theta)$ فإن عدد الجزيئات التى تخترق وحدة المساحة من الطبقة (C) فى الثانية الواحدة هو

$$(n_{Coll.})^{d\omega}_{\text{وحدة المساحة}} = \frac{1}{2} n.\bar{v}.\cos\theta.\sin\theta.d\theta \qquad (2-50)$$

وحيث ان (λ) هو متوسط المسار الحر للجزئ إذاً هذا العدد يكون قد قدم من طبقة عند المستوى $(Z_0 + \lambda \cos\theta)$ ويكون متوسط طاقة كل جزئ من هذه الجزيئات فى معادلة (2-50) يساوى $[E + (dE/dZ)\,.\,\lambda \cos\theta]$ ومعنى هذا أن الطاقة الكلية المحملة بواسطة هذا العدد من الجزيئات يكون عبارة عن

$$-\ [E + (dE/dZ)\,.\,\lambda \cos\theta]\,.\,[\tfrac{1}{2}\, n\,.\,\bar{v} \cos\theta \sin\theta\, d\theta]$$

والاشارة السالبة بسبب أن الجزيئات قادمة من طبقة درجة حرارتها أعلى إلى أخرى درجة حرارتها أقل . وباجراء التكامل على هذه الكمية حيث حدوده $(\theta = 0 \rightarrow \theta = \pi)$. ومع العلم بأن :

$$\int \sin^3\theta\, d\theta = -1/3\, (\cos\theta)\, (\sin^2\theta + 2) \qquad (2-51)$$

تكون النتيجة $[-1/3\, \lambda.\, n\,.\, \bar{v}\,.\, (dE/dZ)]$ وبمساواة هذا بمعدل انتقال الحرارة بالتوصيل فى نفس الاتجاه $[-K.(1).(dT/dZ)]$:

$$-K\,.\,(1)\,.\,(dT/dZ) = -\,(1/3)\,\lambda\,.\,n\,.\,\bar{v}\,.\,(dE/dT) \qquad (2-52)$$

$$\therefore\ K = (1/3)\,\lambda\,.\,n\,.\,\bar{v}\,.\,(dE/dT) \qquad (2.53)$$

وبما أن (n) تتناسب طرديا مع ضغط الغاز (تبعـــا لمعادلــــة (9-1) بينمـــا (λ) تتناسب عكسيا مع (n) تبعا لمعادلة (40-2) إذاً (λ.n) وبالتالى (K) لاتعتمد على ضغـــط الغاز .

وقد اثبتت النتائج المعملية صحة هذا القول وبالتـــــالى صحـــة نظريـــة الحركـــة للغازات.

العلاقة بين متوسط المسار الحر (λ) ومعامل اللزوجة (η) لغاز :

فى هذه الحالة الثلاث طبقات من الغاز الموضحة فى شكل (٢-٩) بـــدلا مـــن أن بينها مِيل فى درجات الحرارة (dT/dZ) فإن بينها مِيل فى السرعات (du/dZ) لطبقـــات الغاز المتوازية والموازية للمستوى (x - y) أثناء سريان الغاز ككل فى اتجــــاه مـــوازى للمحور (x) . مع فرض أن السرعة النسبية الموجودة بين طبقات الغاز صغيرة بالنســـبة للسرعة المتوسطة للجزئ . مرة اخرى عدد الجزيئات الذى يخترق وحدة المساحات مـــن الطبقة (C) وقادمة فى اتجاه (θ) بالنسبة للمحـــــور (Z) عبـــارة عــــــــــن ($\frac{1}{2} n\ \bar{v} \cos\theta \sin\theta\ d\theta$) ونتيجة لتواجد الحركة النسبية بين طبقات الغاز وبفــرض أن طبقة الغاز عند المستوى (Z_o) هى (u_o) إذاً على بعد ($\lambda . \cos\theta$) فـــإن كميـــة تحـــرك الجزئ سوف تكون $\{m\ u_o + [d(mu)]/dZ . \lambda \cos\theta\}$ وبذلك تكون كميـــة التحـــرك الكلى المحملة بواسطة هذا العدد من الجزيئات هو

$$m\,[u_o + (du/dZ) . \lambda \cos\theta) . (\tfrac{1}{2} n\ \bar{v} \sin\theta \cos\theta\ d\theta)$$

ومرة أخرى بإجراء التكامل على (θ) بين ($\theta = 0, \theta = \pi$) تكون النتيجة :

$$[{}^{1}\!/_{3} \cdot m\, n \cdot \bar{v}\, \lambda \cdot (du/dZ)]$$

وهذا يكافئ قوة اللزوجة على وحدة المساحات من طبقة الغاز $[\eta\ (du/dZ)]$

$$\therefore\ \eta = {}^{1}\!/_{3} \cdot m\ .\ n\ .\ \bar{v}\ \lambda \qquad (2\text{-}54)$$

وأيضا ثبت صحة هذه العلاقة بالتجربة . كما ثبت عدم تغير η بتغـــير الضغــط. ويلخص جدول (٢-٤) بعض قيم (K), (η), (λ) كما يعطى الجدول قيم قطر جزئ الغاز (σ) الناتجة من تجارب تعيين (K) وتجارب تعيين (η) (عند ٢٧٣ كلفن) .

جدول (٢-٤)

الغاز	K (*) $(10^{-5}\ \frac{cal.}{cm.\,sec.\,°K})$	η (*) $(10^{-4}$ Poise)	λ (متر)	$\sigma(K)$ (متر)	$\sigma(\eta)$ (متر)
الايدروجين	٣٦,٣٠	٠,٨٥	١٨,٣ × ١٠$^{-٨}$	٢,٤ × ١٠$^{-١١}$	٢,٥ × ١٠$^{-١٠}$
النيتروجين	٥,١٤	١,٦٧	٩,٤ × ١٠$^{-٨}$	٣,٣ × ١٠$^{-١٠}$	٣,٥ × ١٠$^{-١٠}$
الاكسجين	٥,٣٥	١,٩٣	١٠,٠ × ١٠$^{-٨}$	٣,١ × ١٠$^{-١٠}$	٣,٤ × ١٠$^{-١٠}$
ثانى اكسيد الكربون	٣,٢٥	١,٤٣	٦,٣ × ١٠$^{-٨}$	٣,٣ × ١٠$^{-١٠}$	٤,٢ × ١٠$^{-١٠}$

(*) ملحوظه :

1 Poise ≡ 0.1 S.I.unit ≡ 6.72×10^{-2} lb mass / (ft.sec)

1 calorie . cm^{-1} . sec^{-1} . $°K^{-1}$ ≡ 418.4 Watt . $metre^{-1}$. $°K^{-1}$

≡ 0.067 Btu . ft^{-1} . sec^{-1} $°F^{-1}$

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب الثالث

القانون الأول للديناميكا الحراريــــة

The First Law of Thermodynamics

بالمفهوم الحديث يتعامل علم الديناميكا الحرارية مع تغيرات الكميات الشمولية " الماكروسكوبية" التى تتصف بها مجموعة ما (مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة) كنتيجة للتبادل الحرارى بين المجموعة والوسط المحيط بها وكنتيجة للشغل المبذول بواسطة المجموعة على ما يحيط بها. ولا تعتمد النتائج المستخلصة على التركيب البنائى الدقيق للمجموعة.

أما المفهوم الكلاسيكى لعلم الديناميكا الحرارية كما أوضح كِلفن (١٨٥٤) فهو الدراسة التى تختص بالأداء الديناميكى للطاقة الحرارية.

ولقد سبق أن أشيرالى أن الطاقة الحرارية (راجع صفحة ١٦) هى صورة من صور الطاقة التى تنساب من جسم لآخر – سواء بالتوصيل او الحمل او الاشعاع بسبب وجود فرق بين درجتى حرارتيهما. وأن قانون بقاء الطاقة ينص على أنه مهما تحولت الطاقة من صوره الى أى صورة اخرى فان ذلك يتم دائما دون أن تفنى الطاقة او تُستحدث.

والقانون الاول للديناميكا الحرارية الذى نحن بصدده ما هو إلا تعميم لقانون بقاء الطاقة وذلك باشتماله على الطاقة الحرارية (Q) بجانب صورتين اخرتين من الطاقة : الاولى هى الطاقة الداخلية (U) لمجموعة ما والثانية طاقة مرتبطة بالشغل (W) الذى تبذله المجموعة تجاه الوسط المحيط بها. وينص على :

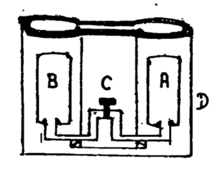
" إذا تغيرت مجموعة ما من حالة ابتدائية (i) الى حالة نهائية (f) وأثناء هذا التغير اكتسبت المجموعة كمية من الطاقة الحرارية (Q) بينما بَذلت المجموعة نفسها شُغلا خارجيا قدره (W) تجاه الوسط المحيط بها فان الكمية (Q-W) فى جميع الاحوال لها نفس القيمة بصرف النظر عن الوسيلة او المسار التى تغيرت به المجموعة من الحالة

(i) الى الحالة (f) وتعتمد فقط على طبيعتها وعلى ذلك رياضيا يُعبر عن هـــذا القـــانون بالصورة التالية:

" حيث تم التعبير عن الفرق (Q – W) بالتغير فى الطاقة الداخلية:

$$U_f - U_i = Q - W \qquad (3\text{-}1)$$

قانون جُول الخاص بالطاقة الداخلية:



شكل (٣-١)

رسم توضيحى لجهاز تجربة جول لاثبـــات أن الطاقة الداخلية لغاز دالة لدرجة الحرارة فقط.

مستودعان من النحاس متصلان بانبوبة تشتمل على صنبور محكم C ، وعند بدء التجربة يحتوى الوعاء A على هواء ضغطه حوالى ٢٢ ضغط جوى و الوعاء B مفرغ من الهـــــواء . بينما D عبـــارة عــــــن حمام مائى مغمور فيه (A) و (B) مع إمكانية قياس درجة حرارته بدقة لغايـــة ٠,٠١ درجة مئوية . هذا الحمام يقوم بعمل مسعر حرارى وفى نفس الوقت يعزل المســـتودعين (B,A)عن الوسط الخارجى ويمنع أى تبادل حرارى بينهما وذلك الوسط.

عند فتح الصنبور (C) يندفع الهواء المضغـــوط فـــى المســـتودع (A) تجـــاه المستودع (B) ويستمر ذلك حتى يصبح ضغط الهواء فيهما متساو . معنى ذلك ان الغـــاز تم توزيعه بين الوعاءين أى حدث له تمدد بمقدار الضعف وبالتالى فان المســـافات البيـــن

جزيئية زادت الى الضعف فى المتوسط . ونتيجة لقوى التماسك المتوقـع تواجدهـا بيـن الجزيئات أن تزداد طاقة الوضع لتلك الجزيئات . ولكن النتيجة التى وجدهـا جـول فـى جميع هذه التجارب عدم تغير درجة الحرارة .

وبما أن تمدد الغاز تم تجاه وعاء مفرغ فان الغاز اثناء تمدده لم يبذل أى شـغل خارجى أى أن $(W = 0)$. وفى نفس الوقت لم تكتسب المجموعـة او تفتقـد أى طاقـة حرارية نتيجة لعزلها التام عن الوسط المحيط بها وهذا يعنى ان $(Q = 0)$ وعلى ذلك :

$$U_f - U_i = Q - W = 0 - 0 = 0 \qquad (3\text{-}2)$$

وبالتالى فان الطاقة الداخلية للغاز لاتتغير مادامت درجة الحرارة ثابتة مهما تغير الحجم (وبالتالى مهما تغير الضغط) . ويمكن التعبير عن هذه الحقيقة رياضيا كما يلى:

$$(\partial U / \partial V)_T = 0 \qquad (3\text{-}3)$$

وهو ما يُعرف بقانون چول[١] – ماير[٢] .

كذلك يمكننا التعبير عن القانون الاول للديناميكا الحرارية.فى حالة أن الكميـات المعطاه صغيرة.فى صورة تفاضلية كما يلى :

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W \qquad (3\text{-}4)$$

حيث : التغير فى الطاقة الداخلية للمجموعة = dU

الكمية الصغيرة من الطاقة الحرارية التى = $\bar{d}Q$

اكتسبتها المجموعة من الوسط المحيط بها وسوف يُعبر عنها بعد ذلـك بـالرمز (dQ) بدلا من $(\bar{d}Q)$.

---

[١] Joule

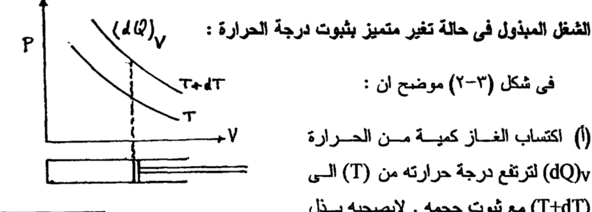
[٢] Mayer

وعبّرنا بهذا الاسلوب ($\bar{d}Q$) للتنويه الى أن (Q) ليست دالة لمتغيرات الحالة بعكس الطاقة الداخلية (U) .

الكمية الصغيرة من الشغل الذى بذلته المجموعة = $\bar{d}W = (dW)$

والمتبّع عادة أن (dQ) تُعتبر موجبة القيمة فى حالة أن المجموعة اكتسبت الطاقة الحرارية . وسالبة القيمة خلاف ذلك .

أما (dW) فتُعتبر موجبة القيمة فى حالة أن المجموعة قد بذلت شغلا ضد القوى الخارجية المحيطه بها . وسالبة القيمة خلاف ذلك .



الشغل المبذول فى حالة تغير متميز بثبوت درجة الحرارة :

فى شكل (٣-٢) موضح ان :

(أ) اكتساب الغاز كمية من الحرارة $(dQ)_V$ لترتفع درجة حرارته من (T) الى (T+dT) مع ثبوت حجمه . لايصحبه بذل أى شغل .

$$(dQ)_V = dU + dW = dU + 0 = dU \quad (3\text{-}5)$$

(ب) اكتساب الغاز كمية من الحرارة $(dQ)_P$ لترتفع درجة حرارته بنفس القدر أى من (T) الى (T+dT) . مع ثبوت ضغطه. فذلك يصحبه بذل شغل قدره :

$$dW = (P.A)dx = P(Adx) = PdV$$

$$\therefore\ (dQ)_P = dU + PdV \qquad (3\text{-}6)$$

شكل (٣-٢): تجربتين توضحان ان $(dQ)_P \neq (dQ)_V$

حيث (dU) لها نفس القيمة كما فى (3-3) تبعا لقانون جول .

من معادلة (3-5), (3-6) يتضح لنــا مباشــرة اختــلاف (dQ), (dW) فـى التجربتين مع ان فى كلتا التجربتين ارتفعت نفس الكمية المعينة من غاز من درجة حـرارة (T) الى درجة (T + dT) .

الحرارتين النوعيتين الأساسيتين لغاز :

معلوم أن الحرارة النوعية لأى مادة هى كمية الطاقة الحرارية اللازمـــة لرفـع درجة حرارة وحدة الكتلة فيها درجة واحدة كلفن .

فى حالة الغاز رأينا فى الفقرة السابقة انه يمكن رفع درجة حرارة كمية منه نفس القدر مثل (dT) باسلوبين : اثناء ثبوت حجم الغاز أو أثناء ثبوت ضغطه . لذلـــك يوجــد للغاز حرارتين نوعيتين وعندما تميزان بأنهما اساسيتان يقصد بذلك ان وحدة الكتلة هـــى الجزئ الجرامى من الغاز وعلى ذلك فان :

الحرارة النوعية الاساسية لغاز مع ثبوت الحجم (C_V) عبارة عن كمية الطاقة الحراريـــة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام جزيئى من الغاز درجة واحـــدة كلفـن . اذاً لـــو احتاجت كمية من غاز تشتمل على عدد (n) من الجزئ الجرامـــى منـــه لرفـــع درجـــة حرارتها بمقدار (dT) كمية من الطاقة الحرارية $(dU)_V$ تُعطى C_V بالمعادلة التالية :

$$C_V = \frac{(dQ)_V}{n.dT} \qquad (3-7)$$

ولكن كما رأينا منذ قليل:(عندما نقول الجزئ الجرامى يقصد مايقابل الوزن الجزيئى للغاز مقدرا بالكيلوجرام – اى انه يقصد بهذا القول "الكيلوجرام" الجزيئى)

$$(dQ)_V = dU$$

$$C_V = \frac{1}{n}\cdot\frac{dU}{dT} \quad \text{ا} \quad C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (3\text{-}8)$$

أى ان (C_V) عبارة عن معدل تغير الطاقة الداخلية لجزئ جرامى واحد من الغاز مع تغير درجة الحرارة عند ثبوت حجم الغاز .

وبالمثل الحرارة النوعية الاساسية لغاز مع ثبوت الضغط (C_P) عبارة عن كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام جزيئى من الغاز درجة واحدة كلفن.

$$\therefore C_P = \frac{1}{n}\frac{(dQ)_P}{dT} \qquad (3\text{-}9)$$

وبمقارنة (3-8) ,(3-9) مع الرجوع الى معادلتى (3-5)، (3-6) نستطيع ان نتحقق من ان C_P دائما اكبر من C_V.

العلاقة العامة للفرق بين C_V, C_P :

رأينا ان التعبير التفاضلى للقانون الاول للديناميكا الحرارية عبارة عن (3-4):

$$dU = dQ - PdV \qquad (3\text{-}10)$$

واذا اعتبرنا ان حجم كمية الغاز (n جرام جزيئى) ودرجـــة حرارتـــها (T, V) كمتغيرين مستقلين للتعبير عن حالة المادة إذاً بتطبيق المبادئ الاساسية للفيزياء النظريـــة يكُون التغير (dU) فى الطاقة الداخلية لهذه الكمية من الغاز عبارة :

$$dU = (\partial U/\partial T)_V \, dT + (\partial U/\partial V)_T \, dV \qquad (3\text{-}11)$$

$$\therefore \; dQ = (\partial U/\partial T)_V \, dT + [(\partial U/\partial V)_T + P] \, dV \qquad (3\text{-}12)$$

وبالاستفادة من (3-8) نجد ان الحد الاول من الجانب الايمن من المعادلة الاخـيرة عبارة عن ($C_V.dT$) . بينما بوضع الجانب الايسر منها مساويا لكمية الطاقـــة الحراريـــة المعطاه فى (3-6) :

$$C_P - C_V = [(\partial U/\partial V)_T + P] \, . \, (1/n) \, . \, (\partial V/\partial T)_P \qquad (3\text{-}13)$$

هذه المعادلة – ولو اننا ركزنا حديثنا هنا عن مادة غازية – إلا أنـــها فـــى واقـــع الأمر يُمكن تطبيقها على أى مادة وفى أى حالة (بما فيه حالة غاز غير مثالى ايضـــا) واذا اعتبرنا الحالة الخاصة انها غاز مثالى فمعنى ذلك ان $(\partial U/\partial V)_T$ يساوى صفـــرا تبعـــا لمعادلة (3-3) . وعلى ذلك للغاز المثالى نجـــد ان الفـــرق بيـــن حرارتيـــه النوعيتيـــن الاساسيتين عبارة عن :

$$\therefore \; C_P - C_V = (P/n) \, . \, (\partial V/\partial T)_P \qquad (3\text{-}14)$$

ولكن من المعادلة العامة للغاز المثالى :

$$P\,V = n\,R\,T$$

$$\therefore \; (\partial V/\partial T)_P = n\,R/P \qquad (3\text{-}15)$$

وبالاستفادة من هذه النتيجة فى (3-14) :

$$\therefore C_P - C_V = R \qquad (3-16)$$

وتسمى علاقة ماير (١٨٤٢) نظرا لكونه أول من استخدمها اثناء حساباته الخاصة بالمكافئ الميكانيكى الحرارى J حيث (J . Q = W) عند الحصول على طاقة حرارية Q مقدره بالسعر مكافئه لشغل ميكانيكى قدره W جول .

ويلاحظ ان (3-13) يختلف جانبها الايمن عن مثيله فى (3-14) نتيجة للحد $(\partial U/\partial V)_T$ فهو ليس مساويا للصفر فى حالة الغاز الغير مثالى ولو انه صغير بالنسبة للضغط P .

أما بالنسبة للمواد الجامدة أو السوائل فان $(\partial U/\partial V)_T$ تكون كبيرة بالمقارنة مع الضغط نظرا لصغر معامل التمدد الحجمى "β" فى هذه الحالة عنه فى حالة الغاز $10^{-5} \sim (\beta)$ مادة جامدة و $10^{-4} \sim (\beta)$ سائل و $10^{-3} \sim (\beta)$ غاز .

الغاز	الايدروجين	الهيليوم	النيتروجين	الاكسجين	بخار الماء	اول اكسيد الكربون	ثانى اكسيد الكربون	الهواء الجوى
C_V	١٠١٤٢	٣١٥٨	٧٤١	٦٥٢	–	٧٤٨	٦٤٠	٧١٤
C_P	١٤٣٠٠	٥٢٤٦	١٠٤٠	٩١٣	٢٠٢٠	١٠٥٠	٨٣٤	٩٩٣

جدول (٣-١)

مثال (٣-١) :

اسطوانة يتحرك فيها مكبس محكم وداخلها كمية من الماء (٠,٢ كجم) فى درجة ٣٧٣ كلفن ، احسب التغير فى الطاقة الداخلية للماء عندما تتحول الى بخار ماء فى درجة ٣٧٣ كلفن تحت ضغط ثابت يساوى ضغط جوى واحد . علما بأن كثافة الماء (ρ ماء) تساوى ١٠٠٠ كجم/متر^{٣} وكثافة البخار (ρ بخار الماء) تساوى ٠,٦ كجم/متر^{٣} والحرارة الكامنة لتصعيد البخار (L بخار) تساوى ٢,٢٦ × ١٠^{٦} جول/كجم.

الحل :

كمية الحرارة المكتسبة (Q) لتحويل كمية الماء فى درجة ٣٧٣ كلفن الى كتلة مساوية (m) من البخار فى درجة ٣٧٣ كلفن عبارة عن :

$$Q = mL_{\text{بخار}} = (0.2) . (2.26 \times 10^6) = 4.52 \times 10^5 \text{ J}$$

بينما الشغل (W) الذى يبذله بخار الماء عندما يتمدد ضد المكبس تحت ضغط ثابت (P) مساويا للضغط الجوى عبارة عن :

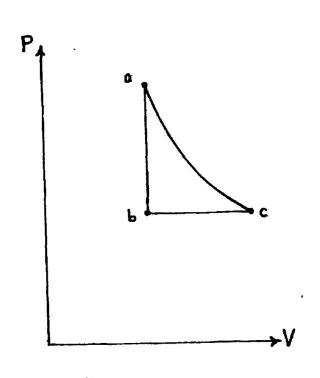
$$W = P(V_{\text{بخار}} - V_{\text{ماء}}) = (1.014 \times 10^5).((0.2/0.6) - (0.2/1000)) = 3.36 \times 10^4 \text{ J}$$

إذاً التغير فى الطاقة الداخلية (ΔU) هو

$$\Delta U = Q - W = (452 - 33.6) \text{ KJ} = 4.18 \times 10^5 \text{ J}$$

مثال (٣-٢) :

كمية من غاز مثالى تحتوى على ٤ مول (mole) حجمها ٥ متر مكعب عند درجة ٣٠٣ درجة مطلقة . ثم حدث ان اصبح حجم الغاز ١٠ متر مكعب وكانت درجة حرارته النهائية ٣٠٣ درجة مطلقة كما فى البداية . احسب الشغل الذى يبذله الغاز (W) وكمية الحرارة (Q) التى يكتسبها وكذلك التغير فى طاقته الداخلية (ΔU) على فرض :



(أ) ان التغير الذى حدث للغاز قد حدث على مرحلتين الأولى ثبات الحجم (V_1) مع خفض ضغطه من (P_1) الى (P_2) . والمرحلة الثانية ثبات الضغط عند (P_2) وزيادة حجمه من (V_1) الى (V_2) .

(ب) ان التغير الذى حدث للغاز من الحالة (V_1, P_1) الى الحالة (V_2, P_2) كان مصحوبا بثبوت درجة الحرارة.

الحل :

(أ) الشغل الذى يبذله الغاز أثناء التغير من (a) الى (b) الى (c) عبارة عن (W_{abc}) حيث :

$$W_{abc} = W_{ab} + W_{bc} = 0 + W_{bc}$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} PdV = P_2(V_2 - V_1) = nRT_1\left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$= (4)\cdot(8.32)\cdot(303)\cdot(0.5) = 5042\ J$$

أما كمية الحرارة التى يكتسبها الغاز أثناء هذه العملية فهى

$$Q_{abc} = Q_{ab} + Q_{bc} = nC_V(T_b - T_a) + nC_P(T_c - T_b)$$

حيث تلاحظ ان الضغط انخفض من (P_1) الى (P_2) مع ثبوت الحجم وبالتـــالى – تبعا لقانون شارل – انخفضت درجة الحرارة من (T_a) الى (T_b) حيث

$$T_b = T_a\ .\ (P_2/P_1)$$

ولكن

$$P_2/P_1 = P_b/P_a = P_c/P_a = V_a/V_c = ½\ ,\ \therefore\ T_b = 151.5\ °K$$

$$\therefore\ Q_{ab} = (4)\ .\ (2.98)\ .\ (151.5 - 303) = -\ 1806\ \text{Calories} = -\ 7549\ J$$

وتدل العلامة السالبة على ان الغاز فقد هذه الكمية اثناء المسار من (a) الى (b) .

بينما

$$Q_{bc} = nC_p\ (T_c - T_b)$$

$$= (4)\ .\ (4.98)\ .\ (303 - 151.5) = +\ 3018\quad \text{Calories} = +\ 12615\ J$$

$$Q_{abc} = 5066\ J\ ,\ \therefore\ \Delta U_{ac} = -23\ J\ (\text{المفروض صفر})$$

$$(Q_{ac})_{\text{مباشرة}} = (W_{ac})_{\text{مباشرة}} = n.\ R.\ T.\ \ln\frac{V_2}{V_1} = 7055\ J \neq W_{abc} \neq Q_{abc}$$

مثال (٣-٣) :

اسطوانة حجمها ٢,٤٠ لترا وتحتوى على ٢,٢ مول من غـــاز النيــون ودرجــة حرارته ٣١٣ كلفن . احسب الطاقة الداخلية للغاز .

الحـــــل :

$$U = 3/2\, nRT = (3/2) . (2.2) . (8.32) . (313) = 8594 \text{ J}$$

معادلـــة الحـــال للغـــاز المثالـــى للتغييرات القســـرية:

يُقصد بالتغيرات القسرية للغاز التغيرات الغير مصحوبة بأى تبادل حـــرارى بيـــن الغاز والوسط المحيط به . معنى ذلك ان (dQ) فـــى التعبـــير الخـــاص بالقـــانون الاول للديناميكا الحرارية يساوى صفرا . وبالاستفادة من معادلة (3-12) يكون لدينا :

$$0 = dU + PdV$$

$$= C_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + P]\, dV \qquad (3\text{-}17)$$

وهذه المعادلة تُميز التغير القسرى لأى مادة .

وفى حالة أن المادة عبارة عن غاز مثالى كميته تشتمل على (n) جزئ جرامى :

رأينا أن المعادلة العامة لهذا الغاز يستنتج منها :

$$dT = (PdV + VdP) / nR \qquad (3\text{-}18)$$

وبالتعويض عن (dT) فى معادلة (3-17):

$$\therefore\ 0 = C_V/R\, [PdV + VdP] + PdV$$

$$\therefore\ 0 = C_V.P.dV + C_V.V.dP + C_P.P.dV - C_V.P.dV$$

$$\therefore\ 0 = dP/P + (C_P/C_V).dV/V$$

حيث قسمنا جانبى المعادلة بالكمية (PVC_V) . وبالتعويض عن النسبة (C_P/C_V) بالرمز (γ) . ويسمى ثابت بواسون – ثم اجراء التكامل على جانبى المعادلة نحصل على :

$$PV^{\gamma} = constant \qquad (3\text{-}19)$$

وهذه العلاقة الهامة هى الشرط الواجب تحقيقه فى حالة التغير الديناميكى الحرارى القسرى لغاز مثالى . وللحصول على المعادلات المقابلة التى تربط بين $(P, T), (V, T)$ نستخدم المعادلة العامة للغاز المثالى (وهى تنطبق على جميع نوعيات التغير الديناميكى الحرارى للغاز المثالى) فنجد على التوالى

$$(\frac{RT}{V}).\ V^{\gamma} = \frac{const.}{R}$$

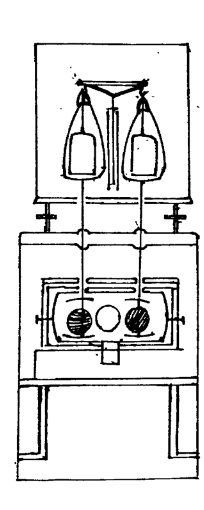
$$T.V^{\gamma-1} = constant \qquad (3 - 20)$$

$$,\quad \frac{P^{\gamma}\ V^{\gamma}}{PV^{\gamma}} = \frac{R^{\gamma}\ T^{\gamma}}{const.}$$

$$P = (constant)\ .T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \qquad (3 - 21)$$

تعيين C_V, C_P , γ عمليـــا :

أولا : طريقة جولى لتعيين الحرارة النوعية لغاز مع ثبوت الحجم باســتخدام المسـعر البخـارى التفـاضلى (Joly's Steam Differential Calorimeter) شـــكل (٣-٣) يُمثل رسم توضيحى لهذا الجـهاز . وهو يتركب اساسا من كرتين من النحـــاس مفرغتين ومتشابهتين بقدر مايمكن فى الكتلة والشكل والحجم (قطر كل منــهما حوالـــى ٠,٠٧ متر). وكل منهما معلقة بسلك معدنى رفيع يتدلى من احد قائمى ميزان حســاس وتُحفظان سَويًا داخل غرفة محكمة وبحيــث يمكن ان يمرر تيار من بخار المــاء (فـــى درجة ٣٧٣ درجة كلفن) ويُثبت فوق كـــل منهما داخل الغرفة مظلة مناسبة لتحاشـــى وصول مايتكثف من بخار المـــاء عليـهما بينما ترتكز كل منهما علـــى كفـــة مـــيزان لتجميع مايتكثف من بخــــار المـــاء علـــى سطحيهما خلال اجراء التجربة . وتتلخـــص خطوات التجربة لتعيين (C_V) فيما يلى :



شكل (٣-٣)
جهاز جولى لتعيين C_V لغاز

١-يتم التأكد من أن الكرتيـــن مفرغتـــان تماما ثم يُضبط الميزان الحساس .

٢-تُملأ إحدى الكرتين بالغاز المراد تعييـن (C_V) له حتى يصبح ضغطه داخلهـــا

حوالى ٢٢ مرة قدر الضغط الجوى ويتم حساب كتلته (m) كما يتم تسجيل درجة حرارة غرفة البخار ولتكن (T_1) .

٣- يُسمح لتيار بخار الماء (درجة 373^oK) بالمرور داخل الغرفة لمدة حوالى خمس دقائق . وخلال ذلك يكون قد تكثف فى الكفة التى اسفل الكرة المملوءة بالغاز المنضغط كمية من الماء $(m' + w)$ حيث w هى الجزء الناتج عن الحرارة المكتسبة بالغاز ليسخن من T_1 الى درجة T_2 بينما m' هى الجزء الناتج عن الحرارة المكتسبة بالكرة النحاسية المحتوية على الغاز المضغوط . وهذا الجزء سوف يعادله ماتكثف على الكرة النحاسية الاخرى المفرغة . إذاً بضبط الميزان مرة اخرى يتم تعيين w . وعلى ذلك تحسب C_V من العلاقة :

$$m\,C_V\,(T_2 - T_1) = w\,L \qquad (3\text{-}22)$$

ثانيا: تعيين C_P :

طريقة رينولت Regnault (1841) لتعيين الحرارة النوعية لغاز مع ثبوت الضغط :

شكل (٣-٤) يمثل رسم توضيحى لجهاز رينولت ويتركب اساسا من وعاء معدنى سعته V حوالى ٣٠ لتر حيث يُضغط فيه الغاز المرارتعيين C_P له ويُتعرف على هذا الضغط بمانومتر خاص . ويتصل الوعاء بانبوبة مركب عليها صمام ومُنظم ومانومتر آخر للتأكد من سريان الغاز اثناء التجربة مع ثبوت ضغطهويُمرر فى حمام زيتى خلال أنبوب حلزونى لرفع درجة حرارته ثم يُمرر بالتالى فى مسعر لحساب الحرارة المفقودة من الغاز ومقارنتها بالحرارة المكتسبة بواسطة المسعر ومحتوياته . وخطوات التجربة كالتالى :

١ - يُغمر الوعاء المحتوى على الغاز المضغوط داخل حمام مائى لحفظ درجة حـرارة الغاز فى المستودع عند درجة ثابتة ولتكن (T) . ويسجل ضغط الغاز فى بدايـــة التجربة وليكن P_1 .

٢ - يُسمح بإمرار تيار من الغاز خلال الصمام (S) والمنظم (R) مع التأكد ان قـراءة المانومتر (Ma) ثابتة طوال فترة ســـريان الغــاز خــلال الانبوبـة المتصلـة بالمستودع.

٣ - يُوجه هذا التيار من الغاز الى الأُنبوب الحلزونى المغمور فـــى الحمـــام الزيتـــى الساخن حتى ترتفع درجة حرارته الى (T_2) . ثم يمرر الغاز الساخن خلال انبوبة اخرى الى وعاء معدنى داخل مسعر عادى ليكتسب هو ومحتوياته طاقة حراريـــة من الغاز قبل أن ينطلق خارجا الى الهواء الجوى .

٤ - يُقفل الصنبور (S) وتسجل اقصى درجة حرارة وصل اليها المسعر بعـــد ايقـــاف مرور الغاز . ويتم كذلك تسجيل ضغط الغاز فى المستودع وليكن P_2 .

٥ - بمعرفة كثافة الغاز عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوى يتم حســـاب كثافـــة الغاز المضغوط فى المستودع فى بداية التجربة (ρ_1) المقابلة لدرجة الحرارة (T) والضغط (P_1) وكذلك كثافته فى نهاية التجربة (ρ_2) المقابلة لدرجة الحـرارة (T) والضغط (P_2) . ومن هذا يكون :

$V.\rho_1 = m_1 =$ كتلة الغاز فى المستودع فى بداية التجربة .

$V.\rho_2 = m_2 =$ كتلة الغاز المتبقى فى المستودع بعد انتهاء التجربة .

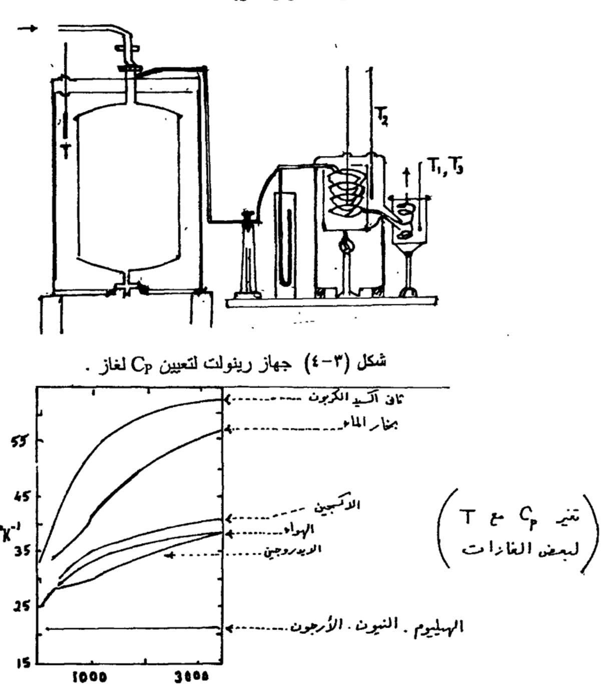
أى ان كتلة الغاز المستخدمة فى التجربة $(m = m_1 - m_2)$

وعلى ذلك :

الحرارة المكتسبة بالمسعر = الحرارة المفقودة من الغاز

$$\therefore\ m.C_V\,.\,(T_2 - T_3) = M\,(T_3 - T_1) \qquad (3\text{-}23)$$

حيث M المكافئ المائى للمسعر ومحتوياته .

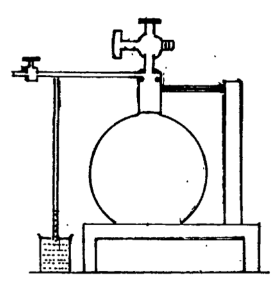


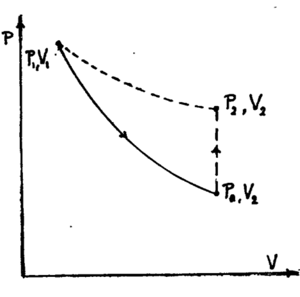
شكل (٣-٤) جهاز رينولت لتعيين C_P لغاز .

ثالثا : تعيين ثابت بُواسون (γ) أى النسبة بين (C_P/C_V) للغاز :

(أ) تجربة كِليمينت وديزُورمِس Clement and Desormes (1812) لتعيين للهواء الجوى :

الجهاز المستخدم فى هذه التجربة موضح فى شكل (٣-٥) عبارة عن دورق زجاجى كبير حجمه حوالى ١٥ لتر ومملوء بالهواء وضغطه مساويا للضغط الجوى . ويوضع فى قاع الدورق بضع قطرات من حامض الكبريتيك المركز لامتصاص أى بخار ماء موجود داخله . وينفذ من سدادة الدورق ثلاث أنابيب إحداها مركب عليها صمام لضغط الهواء خلاله والثانية مركب عليها صنبور محكم اما الثالثة فمركب عليها مانومتر يستخدم زيت خفيف الكثافة.





شكل (٣-٥)
خطوات تجربة كليمنت وديزورمس

وتتلخص خطوات إجراء التجربة فيما يلى :

١- باستخدام منفاخ صغير يتم ضغط كمية من الهواء داخل الدورق حتى تدل قراءة المانومتر أن ضغط الهواء داخل الدورق يزداد عن الضغط الجوى بمقدار حوالى ١٥ سم زيت.

٢ - يُترك الدورق فترة زمنية وجيزة حتى تستقر قراءة المانومتر وهذا يعنى ان درجة حرارة الهواء داخل الدورق عادت الى ما كانت عليه .عندئذ تُسجل قراءة الفرق بين سطحى الزيت فى فرعى المانومتر ولتكن h_1 . وعلى ذلك يكون ضغط الهواء داخل الدورق عبارة عن :

$$P_1 = P_a + h_1 \qquad (3\text{-}24)$$

حيث P_a يرمز للضغط الجوى (بنفس وحدات h_1) – وفى الواقع النسبة (h_1/P_a) لاتتعدى واحد فى المائة .

٣ - يُفتح الصنبور لمدة ثانية او ثانيتين ثم يُغلق بسرعة مرة أخرى وخلال هذا يكون قد حدث للهواء الذى بالدورق تمدد سريع (اى تمدد قسرى) مصحوبا بانخفاض فى درجة حرارته ويصبح ضغطه مساويا للضغط الجوى (P_a) . ويلاحظ انه بعد غلق الدورق فى هذه الخطوة أن كتلة الغاز الذى يملؤه (أى حجمه "V_2" مساويا لحجم الوعاء نفسه) كان يشغل حيزا أقل وليكن "V_1" قبل فتح الصنبور حيث كان ضغطه $(P_1 = P_a + h_1)$.

وعلى ذلك ينطبق على هذه الكتلة المتبقية داخل الدورق بعد غلق الصنبور فى هذه الخطوة معادلة (3-19) الخاصة بالتغير القسرى بين الحجم والضغط :

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_a V_2^{\gamma}$$

$$\therefore P_1/P_a = (V_2/V_1)^{\gamma} \qquad (A)$$

٤ - يُترك الدورق فترة زمنية مناسبة حتى تستقر قراءة المانومتر وهذا يعنى عودة درجة حرارته الى ما كانت عليه مرة اخرى ويتم تسجيل الفرق بين سطحى الزيت فى فرعى المانومتر ولتكن (h_2) أى أن ضغط الهواء داخل الدورق

$$P_2 = P_a + h_2 \qquad (3\text{-}25)$$

ومرة اخرى يلاحظ ان نفس الكتلة من الهواء هى التى تملأ الدورق منذ الخطـــوة السابقة وحجمها V_2 (حجم الدورق) وضغطها P_2 عند نفس درجة الحرارة التى كـــانت عندها قبل لحظة فتح الصنبور فى الخطوة (٣) حيث كان حجمها V_1 وضغطها P_1 .

إذاً بتطبيق قانون بويل :

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad (3\text{-}26)$$

وعلى ذلك بالتعويض عن النسبة (V_2/V_1) فى معادلة (A) بما يســـاويها وهـــى (P_1/P_2) نحصل على :

$$P_1/P_a = (P_1/P_2)^{\gamma} \qquad (3\text{-}27)$$

وبأخذ لوغاريتم كل جانب نحصل على العلاقة التى يتم بها تعيين نسبة بواســـون (γ) :

$$\ln P_1 - \ln P_a = \gamma\,(\ln P_1 - \ln P_2)$$

$$\therefore\ \gamma = (\ln P_1 - \ln P_a) / (\ln P_1 - \ln P_2) \qquad (3\text{-}28)$$

ولكن حيث أن فى واقع الأمر (h_1/P_a), (h_2/P_a) لايتعدى اى منهما نسبة واحـــد فى المائة (راجع صفحة ١٠٣) . يمكننا تبسيط معادلة (3-27) باجراء تقريب مقبـول دون أخذ لوغاريتمات . فبالتعويض عن P_1, P_2 من (3-24), (3-25) فان (3-27) تعنى :

$$\frac{P_a + h_1}{P_a} = \left(\frac{P_a + h_1}{P_a + h_2}\right)^{\gamma}$$

$$1+\frac{h_1}{P_a}=[P_a(1+\frac{h_1}{P_a})^{\gamma}].[\frac{1}{P_a(1+\frac{h_1}{P_a})^{\gamma}}]$$

$$=(1+\gamma\frac{h_1}{P_a})(1+\frac{h_2}{P_a})^{-\gamma}$$

$$=(1+\gamma\frac{h_1}{P_a})(1-\gamma\frac{h_2}{P_a})$$

$$\frac{h_1}{P_a}=\frac{\gamma(h_1-h_2)}{P_a}$$

$$\therefore \quad \gamma=\frac{h_1}{h_1-h_2} \qquad (3-29)$$

وبعد تطور نظرية الحركة للغازات بصورتها التى لُخّصت فى الباب الاول وُجد أنْ تعيين الثابت γ لغاز ما – بجانب أهميته فى الحسابات الخاصة بالتطبيقات العملية له فى الآلات الحرارية وما شابهها – فانه يؤدى الى معرفة ما إذا كان جزئ هذا الغاز أحادى الذرة . ثنائى الذرة .. الخ . وسوف نُوضح فيما يلى العلاقة بين النسبة γ والتركيب البنائى لجزئ الغاز – فى اطار الميكانيكا التقليدية بما فيها من قصور – ثم يتّبع ذلك إشارة الى كيفية التخلص من هذا القصور فى إطار ميكانيكا الكم .

ملخص لنتائج بعض تجارب تعيين C_P, C_V , γ :

أولا : الحرارتين النوعيتين C_P, C_V تزداد كل منهما بزيادة درجة الحـــرارة وموضـــح بشكل (   ) مثال لذلك . يكفى على تقول تحتيه كـــل التعليقـــات . اما ثـــابت بواسون (   ) فتقل قيمته بارتفاع درجة الحرارة .

ثانيا: أوضحت التجارب التى اجريـــت علـــى الـــهواء الجـــوى (بـــارتنجتن وشـــيلنج) (Partington and Shilling 1902) . ان C_P, C_V عند ثبوت درجة الحــــرارة عند $273\ ^oK$ تزيد قيمة كل منهما عند ضغط ٢٠٠ ضغط جـــوى علـــى النحـــو التالى:

جدول (٣-٣) نتائج بارتنجتن وشلنج لكل من C_P, C_V " $Calorie.^{o}K^{-1}.mol^{-1}$ "

للهواء عند ضغط جوى واحد

T	C_V	C_P	γ
$273\ ^oK$	4.97	6.97	1.402
$2273\ ^oK$	6.55	8.54	1.302

للهواء عند ضغط ٢٠٠ ضغط جوى

$273\ ^oK$	4.757	8.695	1.83

ثالثا : توضح التجارب ان قيم C_V و C_P للغازات احادية الـــذرة تنطبـــق تمامـــا مـــع الحسابات المتوقعة على اساس نظرية الميكانيكا التقليدية وهما

$(C_P = 5\ R/2 = 20.78)$, $(C_V = 3\ R/2 = 12.45\ J.mole^{-1}.^oK^{-1})$

رابعا: بالنسبة للغازات التى جزيئاتها ثنائية الذرة تختلف نتائج التجارب عن القيم النظرية لكل من C_V, C_P, γ فبدلا من القيم النظرية

$(\gamma = 1.4\ ,\ C_P = 29.1\ J.mole^{-1}.{}^{o}K^{-1},\ C_V = 5\ R/2 = 20.78\ J.mole^{-1}.{}^{o}K^{-1})$

فإن القيم التجريبية تتراوح بين (26.4), (25.2) فيما يخص C_V ، بين (28.8), (34.0) فيما يخص C_P ، أما ثابت بواسون (γ) فيتراوح بين (1.41), (1.35) .

خامسا: هناك اختلاف مشابه بالنسبة للغازات التى يشتمل كل جزئ من جزيئاتها على ثلاث ذرات أو اكثر .

من هذه النتائج يتضح ان الحسابات النظرية الخاصة بالغازات الفعلية او الواقعية (الغير مثالية) والمبنية على خصائص الغاز المثالى خصوصا عند درجات الحرارة المرتفعة والضغوط العالية سوف تكون غير صحيحة ويجب توخى الحذر عند تطبيقها فى التطبيقات العملية الخاصة بآلات الاحتراق وماشابهها حيث درجات الحرارة عالية بصورة ملموسة وكذلك ضغوط الغازات والابخرة .

ونحاول الآن ان ندرس كيف نستنتج نظريا قيم C_P, C_V (وبالتالى γ) بالنسبة للنوعيات المختلفة من الغازات .

من وجهة نظر الميكانيكا التقليدية يتم ذلك فى اطار مفهوم العنوان التالى :

درجات الحرية لجزيئات الغاز المثالى وفرض بولتزمان للتجزئ المتساو للطاقة :

اثناء مناقشة نظرية الحركة الجزيئية للغازات وضح لنا ان جزيئات الغاز المثالى الاحادية الذرة تمتلك طاقة حركة انتقالية دون اى طاقة وضع نظرا لفرض إهمال أى تفاعلات بين جزيئات مثل هذا الغاز . وأن طاقة الحركة الانتقالية هذه تتمثل فى الكميات

المتوسطة $[(\frac{1}{2}m\bar{v}_x^2), (\frac{1}{2}m\bar{v}_y^2), (\frac{1}{2}m\bar{v}_z^2)]$ بمعنى ان كل جزئ يخصه ثلاث درجات حرية تقابل الثلاث اتجاهات للحركة الانتقالية فى الحيز ذى الثلاث ابعاد . ولقد علمنا كذلك ان مجموع تلك الكميات الثلاثة عبارة عن :

$$\overline{K.E.} = (\frac{1}{2}m\overline{v_x^2}) + (\frac{1}{2}m\overline{v_y^2}) + (\frac{1}{2}m\overline{v_z^2}) = \frac{3}{2}kT \qquad (3-30)$$

وكما اوضح كل من بُولتزمَان ومَاكْسوِيل وجِيبْز[١].بما ان ليس هناك أى تفضيل مُسْبق بالنسبة لأى جزئ من جزيئات الغاز ان يتحرك فى اتجاه معين دون اى اتجاه آخر معنى ذلك ان كل درجة حرية يكون من نصيبها بالتساوى ثلث الطاقة المتوسطة هذه $[^1/_3\ (3/2\ kT) = ½\ kT]$. وكما اشار بولتزمان يمكن تعميم هذه النتيجة بمعنى ان كل درجة حرية اخرى خلا ف هذه الثلاث يكون من نصيبها جزء من الطاقة الداخلية تقابل حركة انتقالية او حركة دورانية او حركة نبذبية .. الخ .

ويسمى هذا الفرض فرض بولتزمان للتجزئ المتساو للطاقة وعلى هذا الاساس يكون مجموع الطاقة الداخلية (U) للجزيئات التى يشملها جزئ جرامى واحد $(N = N_{avo})$ عبارة عن حاصل ضرب عدد درجات الحرية (η) فى عدد افوجادرو (N_{avo}) فى الكمية المشتركة $(^1/_2\ kT)$:

$$(U)_{\text{مول واحد}} = (\eta)\,.\,(N_{avo})\,.\,(^1/_2\ kT)$$

$$= (\eta)\,.\,(^1/_2\,.\,N_{avo})\,K)\,.\,(T)$$

$$= \eta\,.\,(R/2)\,.\,T \qquad (3-31)$$

---

[١] Gibbs

ولكن من (3-8) و (3-9) هذا يعنى :

$$C_V = \eta\,(R/2) \qquad (3\text{-}32)$$

$$C_P = (\eta + 2)\,(R/2) \qquad (3\text{-}33)$$

$$= (1 + 2/\eta) \qquad (3\text{-}34)$$

وعلى ذلك فى اطار الميكانيكا التقليدية وفرض بولتزمان للتجزئ المتساو للطاقـــة فإن الحسابات النظرية توضح مايلى بالنسبة للغاز المثالى :

أ – اذا كان كل جزئ من جزيئاته احادى الذرة أى لديه ثلاث درجات حريه $(\eta = 3)$ فإنه يتميز بأن :

$$C_V = {}^3/_2\,R = (1.5)\,(8.31) = 12.47\ J.mole^{-1}.{}^oK^{-1}$$

$$C_P = {}^5/_2\,R = 20.78 \qquad J.mole^{-1}.{}^oK^{-1}$$

$$\gamma = ({}^5/_2\,R) / ({}^3/_2\,R) = 1.67$$

ب – اذا كان كل جزئ من جزيئاته ثنائى الذرة وتصورنا ان الجزئ يتحـــرك كجســـيم بحركة انتقالية بثلاث ابعاد وان ذرتيه تدوران حول كل محور من الثلاث محـــاور المتاحة فان احداها لايشارك فى الطاقة $({}^1/_2\cdot I\omega^2)$ نظرا لصغَر عـــزم القصـــور الذاتى. وبفرض اهمال الحركة الذبذبية بينهما فإن $(\eta = 5)$. وعلى ذلك :

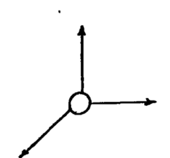
$$C_V = {}^5/_2\,R = 20.78 \qquad J.mole^{-1}.{}^oK^{-1}$$

$$C_P = (7/2)R = 29.10 \qquad J.mole^{-1}.{}^oK^{-1}$$

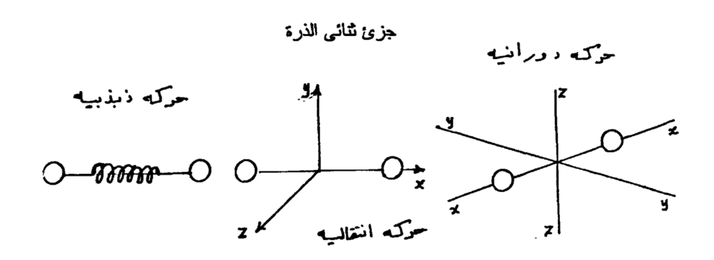
$$\gamma = 7/5 = 1.40$$

جدول (٣-٤) جدول يلخص قيم (C_V), (C_P), ($\wp$) لبعض الغازات عند ٢٩٣ كلفن وضغط جوى

	J/(mole.°K)		J/(mole.°K)		J/(mole.°K)			
	C_V		C_P		$C_P - C_V$		γ	γ
الغاز	عملى	نظرى	عملى	نظرى	عملى	نظرى	عملى	نظرى
(غازات جزيئاتها احادية الذرة) الهيليوم	١٢,٥	١٢,٤	٢٠,٨	٢٠,٨	٨,٣	٨,٣٢	١,٦٧	١,٦٧
النيون	١٢,٥	١٢,٤	٢٠,٨	٢٠,٨	٨,٣	٨,٣٢	١,٦٣	١,٦٧
الارجون	١٢,٥	١٢,٤	٢٠,٨	٢٠,٨	٨,٣	٨,٣٢	١,٦٧	١,٦٧
غازات جزيئاتها ثنائية الذرة الهيدروجين	٢٠,٤	٢٠,٨	٢٨,٨	٢٩,١	٨,٤	٨,٣٢	١,٤١	١,٤٠
النيتروجين	٢٠,٨	٢٠,٨	٢٩,١	٢٩,١	٨,٣	٨,٣٢	١,٤٠	١,٤٠
الاكسجين	٢١	٢٠,٨	٢٩,٤	٢٩,١	٨,٤	٨,٣٢	١,٤٠	١,٤٠
الكلور	٢٥,٢	٢٠,٨	٣٤,٠	٢٩,١	٨,٨	٨,٣٢	١,٣٥	١,٤٠
غازات جزيئاتها اكثر من ذرتين بخار الماء (درجة الغليان)	٢٧,٠	٢٥	٣٥,٤	٣٣,٣	٨,٤	٨,٣٢	١,٣١	١,٣٣
النشادر	٢٧,٦	٢٥	٣٦,٨	٣٣,٣	٩,٢	٨,٣٢	١,٠	١,٣٣
ثانى اكسيد الكربون	٢٨,٥	٢٥	٣٧	٣٣,٣	٨,٥	٨,٣٢	١,٣٠	١,٣٣
الايثيلين	٤٣,١	٢٥	٥١,٦	٣٣,٣	٨,٥٧	٨,٣٢	١,٢٠	١,٣٣



جزئ احادى الذرة



شكل (٣-٦): رسم توضيحى لدرجات الحريه المتاحة لبعض الجزئيات

جـ- اذا كان كل جزئ من جزيئاته ثلاثى الذرة فان عدد درجات الحرية يمكن تبسيط تحديد قيمتها (η) بانها تساوى عدد الذرات فى الجزئ الواحد مضروبا فى عدد درجات الحرية للذرة الواحدة : ($\eta = 3 \times 3 = 9$) ولكن بالقياس على ماتبين لنا فى الفقرة (ب) ثلاث درجات تكون مشاركتها منها ضعيفة

$$\therefore \quad C_V = {}^{6}/_{2}\, R = 24.9 \quad J.mole^{-1}.{}^{o}K^{-1}$$

$$C_P = {}^{8}/_{2}\, R = 33.2 \quad J.mole^{-1}.{}^{o}K^{-1}$$

$$\gamma = {}^{4}/_{3} = 1.33$$

والآن يتضح بالرجوع الى جدول (٣-٤) تباين النتائج التجريبية عـــن الحســـابات النظرية فى اطار الميكانيكا التقليدية كما ان هذه النظرية التقليدية لاتستطيع تقديم اى تفسير لتغير C_P, C_V , γ بتغير كل من درجة الحرارة والضغط . ونود ان نضيف هنا ان عـــدم التوافق هذا تم ازالته فقط بنظرية ميكانيكا الكم ، ويمكن تلخيص ذلك بـــالقول بـــأن عنـــد درجات الحَرارة المعتادة تكون الطاقة الحرارية المتاحة لاتـــزال صغـــيرة لدرجـــة انـــها لاتستطيع ان تكون سببا فى اثارة مستويات الطاقة المرتبطـــة بالحركـــة الذبذبيـــة داخـــل الجزيئات وبالتالى عدم امكانية استخدام الجزيئات الطاقة الحرارية لدرجة الحريه المقابلة .

ولقد اوضحت البحوث الخاصة بأطياف الاشعة دون الحمـــراء وجـــود الحركـــة الذبذبية للذرات داخل الجزئ الأم هذا بجانب الحركة الدورانية وتدل علـــى ان درجـــات الحرية فى حالة الجزئ ثنائى الذرة هى فى الواقع سبعة (وليست خمسة او ســـتة) ولكـــن عند درجات الحرارة العادية خمسة فقط منها متاحة للغازات للتعامل بها . بينما الدرجتيـــن الاخرتين للحرية لايظهر مشاركتهما الا فى درجات الحرارة العالية .

مثال (٣-٤):

وضّح ان : $\gamma = (\ln P_1 - \ln P_o) / (\ln P_1 - \ln P_2)$ تؤدى الـــــــــــى $\gamma = h_1 / (h_1 - h_2)$.

الحـــــل :

$$P_1 = P_o [1 + (h_1/P_o)]$$

$$P_2 = P_o [1 + (h_2/P_o)]$$

$$\gamma = \frac{\ln P_o + \ln(1+\frac{h_1}{P_o}) - \ln P_o}{\ln P_o + \ln(1+\frac{h_1}{P_o}) - \ln P_o - \ln(1+\frac{h_2}{P_o})}$$

وعندما تكون (h_1/P_o), (h_2/P_2) صغيرتين بدرجة كافية

$$\ln(1+\frac{h_o}{P_o}) \approx \frac{h_1}{P_o} \quad , \quad \ln(1+\frac{h_2}{P_o}) \approx \frac{h_2}{P_o}$$

$$\therefore \gamma = \frac{\frac{h_1}{P_o}}{\frac{h_1}{P_o} - \frac{h_2}{P_o}} = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \qquad (3-29)$$

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب الرابـــــع

القانون الثانى للديناميكا الحرارية
ودالة ضابطة التغير الديناميكى الحرارى "الانتروبيا"

The Second Law of Thermodynamics and Entropy

القانون الثانى للديناميكا الحرارية

ودالة ضابطة التغير الديناميكى الحرارى "الانتروبيا"

رأينا فى الباب الثالث أن القانون الاول للديناميكا الحرارية هو عبارة عن صورة من صُوَر قانون بقاء الطاقة وأنه ينص كذلك على التكافؤ $(W = J.Q)$ بين الطاقة الحرارية (Q) والشغل الميكانيكى (W) . ولذلك فهو يسمح بأى عملية فى الطبيعة أن تتم مادامت تحافظ على الطاقة.ولكنه لايستطيع أن يُفسر لنا سبب عدم حدوث عملية بذاتها مع أنها من جميع الوجوه تكون متفقة مع القانون الاول للديناميكا الحرارية تماما . او قانون بقاء الطاقة عموما . مثال ذلك :

١ – تسْرى الطاقة الحرارية دائما من جسم "ساخن" الى جسم أبرد منه أى من جسم درجة حرارته (T) الى اى جسم آخر درجة حرارته $(T-\Delta T)$ ومن المستحيل أن تسرى تلقائيا من جسم درجة حرارته (T) الى جسم درجة حرارته $(T + \Delta T)$.

٢ – عندما يسقط جسم كتلته (m) من ارتفاع (h) عن سطح الارض وتتحول طاقة وضعه (mgh) الى طاقة حركة $(\frac{1}{2} \cdot mv^2)$ ويستقر على الارض لايحدث مطلقا ان ينطلق الجسم تلقائيا ويرتفع ثانية الى المكان الذى سقط منه أصلا .

٣ – عندما تُخلط كمية من ملح الطعام (مثلا) مع كمية مناسبة من الماء داخل وعاء مغطى وتترك فترة لتذوب تماما لايحدث مطلقا ان نحصل على ملح الطعام هذا منفصلا عن الماء تلقائيا .

هذه الامثلة وامثلة عديدة أخرى لاحصر لها نجد ان كل منها ينطلق فى مسار ذى اتجاه معين وليس الاتجاه العكسى والسبيل الوحيد لتفسير هذا المسلك العام هو فى اطار مايعرف بالقانون الثانى للديناميكا الحرارية والذى كان للمهندس الفرنسى كارنو[١] الفضل فى التوصل اليه فى الفترة (١٨٢٤ - ١٨٣٢) .

وقد توصل كارنو لهذا بعد دراسة "نظرية" شاملة فى محاولة لمعرفة الاطار الذى يحدد مدى الاستفادة من الآلة الحرارية البخارية التى كان قد اخترعها نِيُوكُومْب فى (١٧١٢) وطوّرها وأضاف عليها من عبقريته التى وُهِبَ بها جِيمْس وات فى الفترة (١٧٦٣ - ١٧٨٢).

ويُقصد بالآلة الحرارية هنا أى مجموعة فيزيائية متاح لها تبادل طاقة حرارية بين جزء منها وجزء آخر اضافة الى امكانية بذل شغل من مصدر خارجى . وأحد هذه الاجزاء ما اسماه كارنو المادة الفعالة (على سبيل المثال بخار ماء فى حالة الآلة البخارية بينما الهواء فى حالة آلة الاحتراق حيث يخلط بقليل من مادة قابلة للاشتعال مثل البنزين) وهى تكتسب طاقة حرارية من مصدر خارجى او تقذف بجزء من الطاقة الحرارية الى جزا آخر من الآلة .

وتبعا لنتائج كارنو - وبصياغة العالم الالمانى كلاوزيوس[٢] (١٨٣٤) - ينُص القانون الثانى للديناميكا الحرارية على مايلى :

" من المستحيل ان تقوم أى آلة من تلقاء نفسها وبدون مساعدة من مصدر خارجى بنقل طاقة حرارية من جسم درجة حرارته منخفضة الى جسم آخر درجة حرارته أعلى من الجسم الأول " .

---

[١] Carnot

[٢] Clausius

ولكى يسهل تفهم دراسات كارنو النظرية نبدأ بسرد بعض المفاهيم التى اوضحـــها كارنو كأساس لهذه الدراسات :

١ - المسار الديناميكى الحرارى والمسار العكسى له [١]:

هو الاسلوب الذى يتم من خلاله تغير مجموعة من حالة تتميز بقيم محددة للـــدوال الميكانيكية الحرارية (مثل الحجم والضغط ودرجة الحرارة والطاقة الداخلية وغيرها مـــن دوال أخرى) الى حالة اخرى تقابل قيم محددة اخرى لهذه الدوال (إمّا كليا أو جزئيا).

ومثل هذه العملية الديناميكية الحرارية تسمى عملية قادرة علـــى الانعكاســية إذا اتصفت بإمكانية ان تتم بطريقة خلفية بمعنى أنها تعود مرة أخرى الى حالتها الاولى مُتّبعـة نفس المسار الديناميكى الحرارى الذى اوصلها الى حالتها الأخرى ولكن فى عكس الاتجـاه (بحيث ان كل خطوة عنصرية من هذا المسار يمكن انعكاس اتجاهه). وبهذا يمثـــل مــا يسمى بالمسار العكسى .

٢ - " العمليات الديناميكية الحرارية الحلقية " [٢] . أو

" الدورة الديناميكية الحرارية الكاملة "

يقصد بالعملية الحلقية (أو الدوره) سلسلة من التغيرات الديناميكية الحرارية التـــى تحدث للمادة الفعالة داخل الآلة الحرارية وتكون مصحوبة ببذل مقدار محدد مـــن الشـــغل بحيث ان تعود المادة الفعالة مرة ثانية الى الحالة الابتدائية التى كانت عليها .

---

[١] Thermodynamics Path and its Reverse

[٢] Thermodynamic Cycle

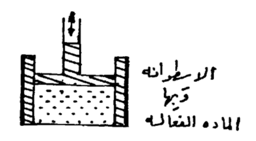
من الطريف أن كارنو أدخل هاذين المبدأين (مبدأ المسار ومبدأ الدورة) نتيجة لما شاهده من شرط وجود الماء اللازم لتشغيل ساقِيَه مزرعة فى مستوى عالى عن المستوى الذى يتم توصيل المياه اليه بغرض اعمال الزراعة .

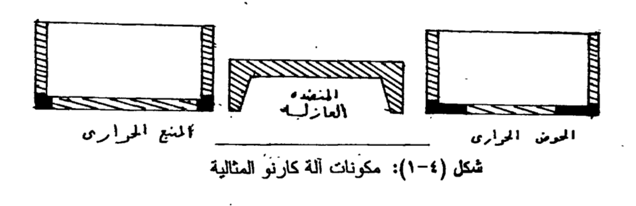
وعلى اساس هاذين المبدأين نحاول الآن تلخيص عمل مايسمى بألة كارنو الحرارية النظرية[1] التى تعمل بدورة كارنو .

آلـــة كارنـــو :

هى ألة مثالية "نظرية" لايمكن تحقيقها بنسبة ١٠٠% فى الواقع ولكنها لايُستغنى عنها لتفهم مايحدث فى الآلات الحرارية الفعلية .

وتتكون آلة كارنو من اربع اجزاء موضحة فى شكل (٤-١):





شكل (٤-١): مكونات آلة كارنو المثالية

---

[1] Carnot's Theoretical Heat Engine

١ - اسطوانة قاعدتها رقيقة مصنوعة من مادة جيدة التوصيل بينما جدارها والمكبس المحكم الذى يتحرك داخلها مصنوعة جميعا من مادة عازلة تماما للحرارة .

ويوجد داخل هذه الاسطوانة المادة الفعالة التى يمكن ان تكتسب طاقة حرارية فيحدث لها تمدد وتدفع المكبس ضد حِمْل ثابت . أو ان تفقد طاقة وحينئذ يحدث لها انضغاط بفعل الحِمْل الثابت على المكبس. وكالمعتاد سوف يُعتبر الشغل الذى تبذله المادة الفعالة اثناء تمددها كمية موجبة بينما يُعتبر الشغل المبذول من قِبَل الحِمْل على المكبس على المادة الفعالة اثناء انضغاطها كمية سالبة .

٢ - حوض حرارى يتميز بثبوت درجة حرارته (T_2) فلا تتغير مهما قُذف فيه من طاقة حرارية من اى مصدر خارجى . كما انه يتميز بغطاء مصنوع من مادة جيدة التوصيل للحرارة .

٣ - منبع حرارى يتميز بثبوت درجة حرارته عند قيمة (T_1) مرتفعة بمقدار ملحوظ عن درجة حرارة الحوض الحرارى (T_2) مهما أُخذ منه من طاقة حرارية يكتسبها مصدر خارجى . وهذا الدنبع الحرارى مغطى بمسطح مصنوع من مادة جيدة التوصيل .

٤ - منضدة عليها مسطح جاسئ مصنوع من مادة عازلة تماما للحرارة .

عمل آلة كارنو (دورة كارنو) :

يتمثل عمل آلة كارنو فى أربع خطوات بِغَرض حدوث سلسلة من التغيرات الديناميكية الحرارية المتصفة بالانعكاسية مكونة حلقة كاملة والتى تتكرر بنفس الطريقة طالما الآلة فى حالة تشغيل . واثناء كل دورة كاملة تكتسب المادة الفعالة كمية من الطاقة

الحرارية (Q_1) ثم تقذف بجزء منها (Q_2) للحصول على مقدار من الشغل (W) يتمثل – كما سيتضح لنا – فى الفرق ($Q_1 - Q_2$) . وتعرف النسبة بين (W)، (Q_1) بكفاءة آلة كارنو[1] ويرمز لها بالرمز ∈ .

والخطوات الأربعة المكونة لدورة كارنو كما يلى :

الخطوة الأولى من دورة كارنـــو :



شكل (٤-٢): انضغاط قسرى من A الى B .

بداية يُفترض أن الاسطوانة المحتوية على المادة الفعالة موضوعة علـــى مســطح الحوض الحرارى وبذلك تكون درجة حرارتها مساوية لدرجة حرارته . ثـــم تُنقــل الـــى المنضدة العازلة ومعنى ذلك عدم امكانية دخول او خروج اى طاقة حرارية بالنسبة لداخـلى الاسطوانة اى أن أى تغير يحدث للمادة الفعالة يكون تغيرا قسريا .

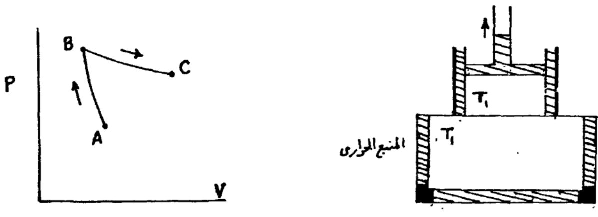
وتتمثل هذه الخطوة فى الدورة فى ضغط المكبس الى أسفل حتى تـــزداد درجـــة حرارة المادة الفعالة وتصبح مساوية لدرجة حرارة المنبع (T_1) وعلى ذلـــك يمثـــل هـــذا

---

[1] Engine Efficiency

التغير القسرى بالمنحنى (AB) على الرسم البيانى فى شكل (٤-٢) حيث (B) تمثل الحالة التى وصلت اليها المادة الفعالة بدءا من الحالة الاصلية لها الممثلة بنقطة (A) .

الخطوة الثانية من دورة كارنو :

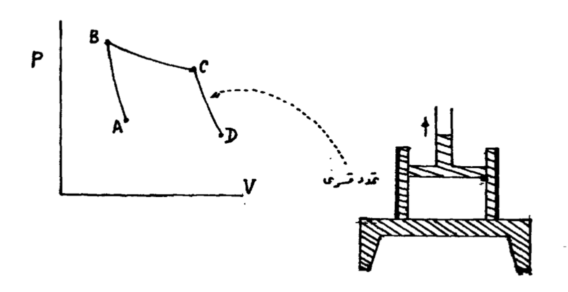


شكل (٤-٣): الخطوتين الاولى والثانية من دورة كارنو

تُنقل الاسطوانة من المنضدة العازلة وتوضع على المنبع الحرارى ويسمح للمادة أن تتمدد مع ثبوت درجة الحرارة عند درجة (T_1) . فى هذا التمدد يتم للمادة اكتساب كمية (Q_1) من الطاقة الحرارية من المنبع الحرارى . ويمثل هذا التغير المتميز بثبوت درجة الحرارة المنحنى (BC) على الرسم البيانى فى شكل (٤-٣) حيث (C) تمثل الحالة التى وصلت اليها المادة الفعالة فى هذه الخطوة(الثانية) بدءاً من الحالة الممثلة بنقطة (B).

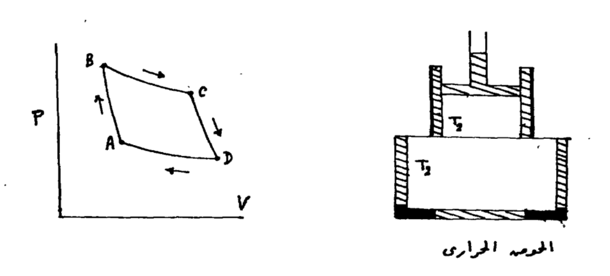
الخطوة الثالثة من دورة كارنو :

تُعاد الاسطوانة الى مسطح المنضدة العازلة مرة أخرى ويسمح للمادة الفعالة أن تتمدد قسريا الى أن تنخفض درجة حرارتها وتصبح مساوية لدرجة حرارة الحوض الحرارى (T_2) ويمثل هذا التغير المنحنى (CD) من الرسم البيانى فى شكل (٤-٤) وتمثل النقطة (D) الحالة التى آلت اليها المادة الفعالة .



شكل (٤-٤): الخطوات الاولى والثانية والثالثة من دورة كارنو.

الخطوة الرابعة (التى تكمل الدورة) من دورة كارنـــــو :



شكل (٤-٥): الخطوات الاربعة المتتابعة التى تتكون منها حلقة كارنو .

تزاح الاسطوانة بعيدا عن المنضدة العازلة وتوضـــع علـى مسـطح الحـوض الحرارى حيث تضغط المادة الفعالة مع ثبوت درجة الحرارة عند درجة (T_2) . وباتمـــام هذا الانضغاط تكون المادة قد قذفت كمية (Q_2) من الطاقـــة الحراريـــة الـى الحـوض الحرارى . كما تصل بذلك الى نقطة (A) وهى الحالة الابتدائية التى كانت عليـــها قبـل بداية الدورة .

العلاقة بين ماُيكتسب (Q_1) وماُيقذف (Q_2) من طاقة حرارية وما يُبذل من شـــغل فـى دورة كارنـــو :

فى ضوء ما درسناه فى الباب الثالث يتضح لنا ان الشغل المبذول بواسطة المـــادة الفعالة أثناء تمددها من (V_B) الى (V_C) مع ثبوت درجة الحرارة عند (T_1) هو

$$\left(+\int_{B}^{C} PdV\right) = (W)_{BC} \qquad (4-1)$$

وهو المكافئ للمساحة التى بين المنحنى (BC) ومحور الحجم .

وبالمثل فان الشغل المبذول بواسطة المادة الفعالة اثناء تمددها قسريا مـــن (V_C) الى (V_D) هو

$$\left(+\int_{C}^{D} PdV\right) = (W)_{CD} \qquad (4-2)$$

أى المكافئ للمساحة التى بين المنحنى (CD) ومحور الحجم.

أى أن مجموع الشغل المبذول بواسطة المادة الفعالة اثناء الخطوتين المصحوبتيـــن بتمدد المادة الفعالة فى دورة كارنو $(W)_{تمدد}$ عبارة عن :

$$(W)_{تمدد} = [(W)_{BC}^{T_1}] + [(W)_{CD}]$$

= المساحة الكلية التى بين المنحنيين (BC), (CD) ومحور الحجم

$$= [(\Delta Q)_{BC} - (\Delta U)_{BC}]^{T1} + [(\Delta Q)_{CD} - (\Delta U)_{CD}]^{قسرى}$$

$$= [Q_1 - 0] + [0 - (\Delta U)_{CD}]$$

$$= Q_1 - (\Delta U)_{T1 \rightarrow T2} \qquad (4\text{-}3)$$

وبنفس الاسلوب فان مجموع الشغل المبذول على المادة الفعالة اثنـــاء الخطوتيـــن المصحوبتين بانضغاط المادة الفعالة فى دورة كارنو $(W)_{انضغاط}$ عبارة عن :

$$(W)_{انضغاط} = [(W)_{DA}^{T2}] + [(W)_{AB}^{قسرى}]$$

= المساحة الكلية التى بين المنحنيين (DA), (AB) ومحور الحجم

$$= [(\Delta)_{DA} - (\Delta U)_{DA}]^{T2} + [(\Delta Q)_{AB} - (\Delta U)_{AB}]^{قسرى}$$

$$= [Q_2 - 0] + [0 - (\Delta U)_{AB}]$$

$$= Q_2 - (\Delta U)_{T2 \rightarrow T1} \qquad (4\text{-}4)$$

$$= Q_2 - (-\Delta U)_{T1 \rightarrow T2} \qquad (4\text{-}5)$$

وعلى ذلك من معادلتى (4-3) و (4-5) فان محصلة الشغل المبـــذول بواســطة المادة الفعالة اثناء دورة كارنو $(W)_{\text{دورة كارنو}}$ عبارة عن :

$$(W)_{\text{دورة كارنو}} = (W)_{\text{تمدد}} - (W)_{\text{انضغاط}}$$

= مساحة حلقة كارنو الناتجة على الرسم البيانى

ومن معادلتى (4-3) و (4-4) تساوى ايضا :

$$(W)_{\text{دورة كارنو}} = [Q_1 - (\Delta U)_{T \to T2}] - [Q_2 + (\Delta U)_{T1 \to T2}]$$

$$= Q_1 - Q_2 \qquad (4\text{-}6)$$

أى ان محصلة الشغل المبذول اثناء دورة كارنو يساوى تمامـــا محصلـــة كميـــة الطاقة الحرارية المكتسبة خلال الدورة أى الفرق بين كمية الطاقة الحرارية التى اكتســبتها المادة الفعالة من المنبع الحرارى عند درجة (T_1) مطروحا منها كمية الطاقـــة الحراريـــة التى قذفتها المادة الفعالة الى الحوض الحرارى عند درجة (T_1) .

ولقد عرف كارنو ما أسماه بكفاءة الألة الحرارية المثالية $(\in)$ على النحو التالى:

$$\in = \left[\frac{\text{محصلة الشغل المبذول اثناء الدورة}}{\text{كمية الطاقة الحرارية التى اكتسبتها المادة الفعالة من المنبع الحرارى عند الدرجة المرتفعة } (T_1)} \right]$$

$$= [(W)_{\text{دورة كارنو}} / Q_1] = [(Q_1 - Q_2) / Q_1] \qquad (4\text{-}7)$$

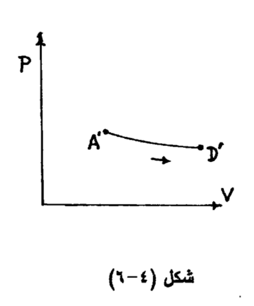
وبما ان دورة كارنو دورة مثالية فان كفاءة الآلة الحرارية التى بتمثل بهذه الدورة لايمكن لدى آلة حرارية اخرى ان تتعداها فى تلك الكفاءة .

انعكاسية دورة كارنو والمضخة الحرارية (الثلاجة) :

مثلما اشير قبل ذلك فقد اوضح كارنو ان انعكاسية الحلقة الكاملة تعنى ان كل خطوة فيها يمكن ان يتم اجراؤها فى الاتجاه العكسى وتتميز دورة كارنو بأن لها هذه الخاصية . والنمط العكسى لها نوضحه كما يلى :

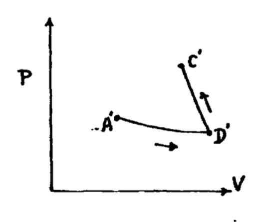
انعكاسية الخطوة الرابعة فى دورة كارنو :

إذا بدئ بالمادة الفعالة عند النقطة الابتدائية ('A) وسمح لها بأن تتمدد مع ثبوت درجة حرارتها عند (T_2) مع استمرار ذلك حتى تصل الى النقطة ('D). وعلى ذلك تكون المادة الفعالة قد اكتسبت كمية من الطاقة الحرارية ('Q_2') من الحوض الحرارى .

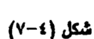


شكل (٤-٦)

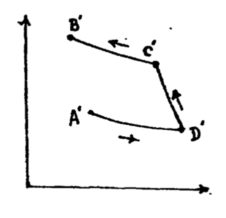
انعكاسية الخطوة الثالثة فى دورة كارنو:



تنقل الاسطوانة الى المنضدة العازلـــة وتتم عملية انضغاط قسرى للمـــادة الفعالـــة حتى ترتفع درجة حرارتـــها الـــى درجـــة حـرارة المنبـــع الحـــرارى (T_1) وتمثـــل بالمندنى ($D' C'$) وبذلك تصل المادة الـــى الحالة (C') .


شكل (٤-٧)

انعكاسية الخطوة الثانية فى دورة كارنو:

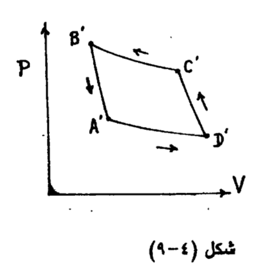


توضع الاسطوانة على المنبع الحرارى الفعالة مع ثبوت درجة حرارتها عند درجـــة (T_1) – وهى درجة حرارة المنبع الحرارى – ويصاحب ذلك الانضغاط إذا ان المـــادة الفعالة تقذف كمية من الطاقـــة الحراريـــة (Q_1) الى المنبع الحرارى . وهذه العمليـــة تمثل بالجزء ($C' B'$) .

شكل (٤-٨)

انعكاسية الخطوة الاولى فى دورة كارنو:

تنقل الاسطوانة الى المنضدة العازلـــة ويسمح للمادة الفعالة ان تتمدد قسريا بـــدءا من النقطة (B') حتى تصل الـــى النقطـة (A') حيث تكون درجة حرارتها انخفضــت نتيجة هذا التمدد القسرى الـــى ان وصلــت الى (T_2) درجة حرارة الحوض الحرارى.



شكل (٤-٩)

خلال هذه الدورة المعكوسة تمثل مساحة الحلقة ($A'D'C'B'$) الشغل المبذول منـذ بدايتها الى ان استكملت وتساوى ($Q_1 - Q_2$) .

ويلاحظ هنا ان كمية الطاقة الحرارية (Q_2') التى اكتسبتها المـــادة الفعالـــة عنـــد الدرجة المنخفضة (T_2) خلال كل دورة كارنو معكوسة أقل من كمية الطاقـــة الحراريـــة (T_1) . وهذا الاسلوب هو اساس عملية " المضخة الحرارية " أو " الثلاجة " حيــث يبــذل شغل لاستخراج طاقة حرارية من داخل الثلاجة فى درجة حرارة منخفضة وقذفـــها فـــى النهاية الى الوسط المحيط بها فى درجة حرارة أعلى .

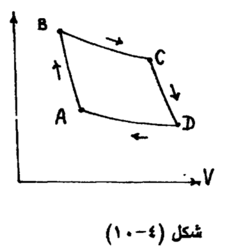
وبالطبع مايهم المهندس وكذلك المستهلك بالنسبة لآلة التبريد هو النسبة بين كميـــة الحرارة التى تستخلصها الآلة من المجموعة اى كميـــة الطاقـــة الحراريـــة (Q_2') التـــى اكتسبتها المادة الفعالة عند الدرجة المنخفضة من الاشياء المراد تبريدها . الى الشغل الـذى يبذل لاستخلاصها من تلك الاشياء ($Q_1' - Q_2'$) . وتسمى النسبة بينها بمعـــامل الأداء[١] (K) أو (P) :

---

[١] Coefficient of Performance

$$\text{Ᵽ} = K = \left[\frac{\text{كمية الحرارة التى تستخلص من المجموعة}}{\text{الشغل المبذول لاستخلاصها}} \right] \qquad (4\text{-}8)$$

$$= Q_2' / (Q_1' - Q_2') \qquad (4\text{-}9)$$



شكل (٤-١٠)

دورة كارنو فى حالة ان المادة الفعالة غاز مثالى

نود الآن ان نستنتج تعبيرا لكفاءة آلـــة كارنو ($\in$) بدلالة كميات تقاس بســـهولة . حيث ($\in$) تبعا لمعادلة (4-7) عبارة عن :

$$\in = 1 - (Q_2/Q_1) \qquad (4\text{-}10)$$

وبفرض أن المادة الفعالة غاز مثـــالى . إذاً بتطبيـــق القـــانون الأول للديناميكـــا الحرارية على عينة المادة الفعالة المستخدمة فى آلة كارنو المشتملة على (n) كيلوجـــرام جزيئى (راجع صفحة ٨٨):

$$Q_1 = [0 + \int_B^C P.d.V] = \int_B^C \frac{nRT_1}{V}.dV$$

$$= nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_B} \qquad (4\text{-}11)$$

$$،Q_2 = [0 + \int_D^A P.dV] = \int_D^A \frac{nRT_2}{V}.dV$$

$$= nRT_2 \ln\frac{V_A}{V_D} = -nRT_1 \ln\frac{V_D}{V_A} \qquad (4\text{-}12)$$

حيث الاشارة السالبة تقابل واقع أن (Q_2) كمية من الطاقة الحرارية قذفتها المـــادة الفعالة . وبالتعويض فى معادلة (4-10) عن (Q_1), (Q_2) :

$$\therefore \in = 1 - \frac{T_2}{T_1} . \frac{\ln(V_D / V_A)}{\ln(V_C / V_B)} \qquad (4\text{-}13)$$

ومرة أخرى بما ان المادة الفعالة هنا غاز مثالى فإن :

الانضغاط القسرى للمادة الفعالة من (A) الى (B) تمثله المعادلة :

$$P_A V_A^{\gamma} = P_B V_B^{\gamma} \qquad (4\text{-}14)$$

وتمددها من (B) الى (C) مع ثبوت درجة حرارتها عند (T_1) تمثله المعادلة :

$$P_B V_B = P_C V_C \qquad (4\text{-}15)$$

وتمددها قسريا من (C) الى (D) تمثله المعادلة :

$$P_C V_C^{\gamma} = P_D V_D^{\gamma} \qquad (4\text{-}16)$$

بينما انضغاطها من (D) الى (A) مع ثبوت درجة الحرارة (T_2) تمثله المعادلة :

$$P_D V_D = P_A V_A \qquad (4\text{-}17)$$

وبمساواة حاصل ضرب الجانب الايمن من كل من هذه المعادلات الاربعة السـابقة بحاصل ضرب الجانب الايسر من كل منها نحصل على :

$$(P_A V_A^{\gamma}).(P_B V_B).(P_C V_C^{\gamma}).(P_D V_D) = (P_B V_B)^{\gamma}.(P_C V_C).(P_D V_D)^{\gamma}.(P_A V_A)$$

$$\therefore\ V_A^{\gamma-1} . V_C^{\gamma-1} = V_B^{\gamma-1} . V_D^{\gamma-1}$$

$$\therefore\ (V_C/V_B)^{\gamma-1} = (V_D/V_A)^{\gamma-1}$$

$$\therefore\ \ln (V_D/V_A) = \ln (V_C/V_B) \qquad (4\text{-}19)$$

إذاً بالتعويض من معالدة (4-19) فى معالدة (4-13):

$$\therefore\ \in = \text{كفاءة آلة كارنو النظرية} = 1 - (T_2/T_1) \qquad (4\text{-}20)$$

ومن هذه النتيجة بالنسبة لآلة كارنو النظرية يتبين لنا مايلى :

(١) لايوجد آلة حرارية كفاءتها اكبر من كفاءة آلة عكسية تعمل بنفـس الحـدود مـن درجتى الحرارة.

(٢) بصرف النظر عن طبيعة المادة الفعالة فى الآلة فـإن جميـع الآلات الحراريـة العكسية التى تشتغل بين نفس الحدود من درجتى الحرارة لها نفس الكفاءة .

واستفاد لورد كلفن من هذه الحقيقة وقدم مقياسا جديدا هو :

المقياس المطلق لدرجة الحـــرارة :

أسماه لورد كلفن كذلك لانه لايعتمد على طبيعة اى مادة إذ نعلم جميعـــا ان كـل الترمومترات الأخرى تعتمد فى أداء عملها على خاصية فيزيائية معينة للمادة المســتخدمة فى أى من تلك الترمومترات . فمثلا :

- الترمومتر الزئبقى يعتمد على معامل التمدد الحجمـــى للزئبــق ومعــامل التمــدد الحجمى للزجاج .
- الترمومتر الغازى ذى المستودع ثابت الحجم يعتمد على معامل زيادة ضغط الغــاز بزيادة درجة الحرارة .
- الترمومتر البلاتينى يعتمد على معامل ازدياد المقاومة الكهربية للبلاتين مع درجــة الحرارة .
- ترمومتر الازدواج الحرارى يعتمد على تغير القوى الدافعة الكهربية الناتجة مـــن وجود فرق فى درجتى حرارتى وصلتين كل منهما مكونة من معدنين متلاحمين مـــع تغير هذا الفرق .

أما المقياس المطلق الذى فكر فيه كلفن فمرتبط بالعلاقـــة الخاصـــة بكفــاءة آلــة كارنوالتى بدورها لاتعتمد الا على درجات الحرارة التى تشتغل فى حدودها .

من معادلة (4-20)

$$\because \in = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (4\text{-}21)$$

$$\therefore \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \qquad (4-22)$$

معنى ذلك أن درجة الصفر المطلق $(T_2 = 0)$ تقابل الشرط ان الكفــاءة تســاوى الوحدة $(\in = 1)$ لأن فى هذه الحالة كمية الطاقة الحرارية (Q_2) المقذوفــة مــن المــادة الفعالة الى الحوض الحرارى تساوى صفرا وبالتالى فان كل كمية الطاقة الحرارية التـــى اكتسبتها المادة الفعالة من المنبع الحرارى قد تحولت الى شغل . وحيث انـــه مــن غــير الممكن الحصول على قدر من الشغل اكبر من (Q_1) إذا $(T_2 = 0)$ هـــى ادنـــى درجــة حرارة مطلقة ممكن الوصول اليها . وهذا أيضا لايعتمد على أى خاصية لأى مـــادة مـــن معادلة (4-20) يمكننا ايضا ان نعبر عن الكفاءة $(\in)$ لآلة كارنو الحرارية المثالية علـــى أنها دالة (f) لدرجتى الحرارة التى تشتغل فى حدودهما أى أن :

$$\in = f(T_1 , T_2) \qquad (4-23)$$

$$1 - (Q_2/Q_1) = f(T_1 , T_2)$$

وبما ان (Q_2/Q_1) دالة لدرجتى الحرارة (T_1, T_2) لابد وان تكون (Q_1/Q_2) هــى الآخرى دالة لهما :

$$\therefore Q_1/Q_2 = f'(T_1 , T_2) \qquad (4-24)$$

وبالمثل لآلة حرارية تشتغل بين الدرجتين (T_2, T_3)

$$Q_2/Q_3 = f'(T_2 , T_3) \qquad (4-25)$$

وفى حالة ما اذا كانت الدرجتان هما (T_1, T_3) – إذ لاشئ يمنع ذلك مسبقا :

$$\therefore Q_1/Q_3 = f'(T_1, T_3) = (Q_1/Q_2) . (Q_2/Q_3)$$

أى أن :

$$f'(T_1, T_3) = f'(T_1, T_2) . f'(T_2, T_3) \qquad (4\text{-}26)$$

حيث الجانب الأيسر من هذه المعادلة يظهر فيه (T_3, T_1) ولاتظهر (T_2) بينمـــا تظهر مرتين فى الجانب الأيمن . هذا يعنى ضرورة اختيار الدالة (f') بما يحقق اختفـــاء (T_2) وهذا يتأكد اذا ما اختيرت الدالة (f') على الصورة :

$$f'(T_1, T_2) = [\phi(T_1)] / [\phi(T_2)] \qquad (4\text{-}27)$$

$$f'(T_2, T_3) = [\phi(T_2)] / [\phi(T_3)] \qquad (4\text{-}28)$$

وهكذا تتحقق معادلة (4-26).

وكون ان هذا الاختيار للدالة (f') بدلالة الدالة (ϕ) له مغزى هام إذ أن :

$$Q_1/Q_2 = f'(T_1, T_2) = [\phi(T_1)] / [\phi(T_2)]$$

وحيث ان صورة (ϕ) لانعلمها إذاً يمكن ان نعتبرها انها تمثـل درجــة الحــرارة نفسها بمعنى $(\phi(T) = T)$

$$\therefore \ Q_1/Q_2 = T_1/T_2 \qquad (4\text{-}29)$$

وعلى هذا يتميز المقياس المطلق لدرجة الحرارة بأن نســبة اى درجتيــن عليــه تساوى تماما نسبة كمية الطاقة الحرارية المكتسبة الى كمية الطاقة الحرارية التى تقذفـــها المادة الفعالة فى آلة حرارية تعمل بين هاتين الدرجتين .

وبمقارنة هذه النتيجة بمعادلة (4-20) نلاحظ ان درجة الحرارة علـــى المقيــاس الغازى تقابل الدرجة المطلقة على مقياس كلفن وكما اشير قبل ذلك حيث انه من المستحيل الحصول على طاقه من الآلة اكبر مما تحصل هى عليه من المنبع الحرارى فـــإن (T_2)

لايمكن ان تكون سالبة بالنسبة لآلة كارنو معنى ذلك ان $(T_2 = 0)$ هى الحد الأدنى لـــها وتمثل درجة الصفر المطلق . وبالطبع هذا الصفر المطلق لايعتمد على طبيعة اى مادة.

مثـــال (٤-١):

آلة كارنو تستمد كمية من الطاقة الحرارية مقدارها ١٩٠٠ جول من منبع حرارى عند درجة ٥٥٠ درجة كلفن وتقذف بجزء منها الى حوض حــرارى عنــد درجــة ٣٧٠ درجة كلفن . احسب :

(أ) مقدار الطاقة الحرارية التى تقذفها الآلة .

(ب) مقدار الشغل المبذول . (جـ) كفاءة الآلة .

(د) معامل الأداء فى حالة تشغيل الآلة بإسلوب عكسى .

الحـــل :

(أ)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

إذاً كمية الطاقة الحرارية التى تقذف بها (Q_2) الآلة خلال الدورة عبارة عن

$$Q_2 = (1400) . (370/550) = 1278.2 \ J$$

(ب) مقدار الشغل المبذول (W) اثناء الدورة عبارة عن الفرق $(Q_1 - Q_2)$

$$\therefore\ W = 1900 - 1278 = 622\ J$$

(جـ) كفاءة الآلة ($\in$) عبارة عن النسبة ($(W)/(Q_1)$) :

$$\therefore\ \in = 622/1900 = 0.33 = 33\%$$

(د) $K = Q_2/W = 1278/622 = 2.1$

مثـــــال (٤-٢):

وضح العلاقة بين كفاءة آلة حرارة ($\in$) وبين معامل الأداء (K) لمضخة حرارية (ثلاجة) تشتغل بالدورة العكسية للآلة الحرارية بين درجتى الحرارة (T_1), (T_2) .

الحــــــل :

$$\because \in = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$، K = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$\therefore \in . K = \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}\right) . \left(\frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}\right) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

مثـــال (٤-٣):

افرض ان (T_2) فى آلة كارنو تساوى ٢٨٠ درجة كلفـــن وان كفاءتـــها تســـاوى ٠,٤. فاذا اريد زيادة كفاءتها الى ٠,٥ مع ثبوت (T_2) . ما مقدار الزيـــادة فـــى درجـــة حرارة المنبع الحرارى ؟

الحـــــــل :

$$\in = 0.4 = 1 - \frac{T_2}{280} \qquad \therefore 0.6 = \frac{T_2}{280}$$

$$\in' = 0.5 = 1 - \frac{T_2}{280 + \Delta T_1} \qquad \therefore 0.5 = \frac{T_2}{280 + \Delta T_1}$$

$$1.2 = 1 + \frac{\Delta T_1}{280} \qquad \therefore \Delta T_1 = 56°K$$

مثـــــال (٤-٤) :

على فرض أن كفاءة دورة كارنو تساوى ٠,٢٦٧ بين نقطة تجمـــد المـــاء (T_F) ونقطة غليانه (T_B) ، وعلى فرض ان هاتين النقطتين بينهما مائة درجة ، استنتج مايقـــابل هاتين النقطتين (x) ، $(x + 100)$ على المقياس المطلق لدرجات الحرارة .

الحـــــــل :

$$\in = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \qquad \therefore 0.267 = \frac{(x - 100) - x}{(x + 100)}$$

$$\therefore x = 274.5 \ °K \quad , \quad (100 + x) = 374.5 \ °K$$

مثـــال (٤-٥):

ثلاجة منزلية درجة الحرارة داخلها تساوى ٢٥٥ درجة كلفن بينما درجة حـــرارة الغرفة الموجودة فيها الثلاجة ٣١٥ درجة كلفن . احسب معامل الاداء لهذه الثلاجة (K) .

الحــــــل :

$$K = Q_2'/W' = T_2/(T_1 - T_2)$$

$$= 255 / (315 - 255) = 255 / 60 = 4.3$$

وهذه النتيجة معناها انه ببذل طاقة كهربية (شغل) مقدارها واحد جول يتم اســتبعاد طاقة حرارية مقدارها ٤,٣ جول من داخل الثلاجة (نظريا بما يتفـــق مـــع دورة كــارنو العكسية) .

مثـــــال (٤-٦) :

ثلاجة منزلية مطلوب امكانية الحصول منها على مكعبات ثلج وذلك بانتزاع كميــة من الطاقة الحرارية قدرها ٢ × ١٠^٥ جول من داخلها حيث درجة حرارة ٢٦٠ كلفن الـــى خارجها حيث درجة الحرارة ٣٠٠ كلفن . احسب اقل كمية من الشغل اللازم بذلــه (W') لتحقيق ذلك .

الحــــــل :

$$K = Q_2'/W' = (2 \times 10^5)/W' = 260/(300 - 260)$$

$$\therefore W' = 3.4 \times 10^4 \text{ J}$$

المضخـــة الحرارية :

المضخة الحرارية تعمل عمل الثلاجة بالضبط ولكن بدلا من وضعها داخل المبنــى فهى توضع خارج المبنى حيث يتم استخلاص كمية من الطاقة الحرارية (Q_2') من الهواء الجوى خارج المبنى والقذف بكمية أخرى من الطاقة الحرارية (Q_1') الى داخله حتى يتـم تدفئه المبنى .

وفى هذه الحالة تكون نسبة التدفئة (H_r) عبارة عن :

$$H_r = Q_1'/W' = 1/\in = T_1/(T_1 - T_2) \qquad (4\text{-}30)$$

فمثلا اذا كانت درجة الحرارة خارج المبنى سبع درجـــات مئويـــة (٢٨٠ كلفـن) ودرجة الحرارة داخل المبنى ٣٢ درجة مئوية (٣٠٥ كلفن) فان

$$H_r = Q_1'/W' = 305/(305 - 280) = 12.2$$

معنى ذلك " نظريا " امكانية سحب كمية من الطاقة الحرارية مقدارها ١١,٢ جـول من الهواء البارد خارج المبنى وقذف كمية من الطاقة الحرارية داخلـــه مقدارهـــا ١٢,٢ جول وذلك ببذل شغل ميكانيكى قدره واحد جول لتشغيل مجموعة ضغط الـــهواء (عمليــا الذى يحدث هو انه ببذل جول واحد كشغل ميكانيكى يتم قذف ٣ جــول كطاقـــة حراريـــة داخل المبنى) .

مثـــال (٤-٧):

فى دورة كارنو (T_1) تساوى ٤١٠ كلفن ، (T_2) تساوى ٢٩٠ كلفن بينمـــا (Q_1) تساوى ٥٥٠ سعرا . احسب مايلى :

(أ) الشغل الذى يبذله الغاز (المادة الفعالة) اثناء التمدد المتميز بثبوت درجة الحـــرارة (T_1) .

(ب) كمية الحرارة التى تقذفها المادة الفعالة اثناء انضغاطها مع ثبوت درجة الحـــرارة عند (T_2) .

(جـ) الشغل المبذول على الغاز اثناء الانضغاط المتميز بثبوت درجـــة الحـــرارة عنـــد (T_2).

الحــــــل :

(أ) بالرجوع الى شكل (٤-٦) وبالاستفادة من معادلة (4-3) :

$$Q_1 = (W_{BC})^{T1} = 550 \times 4.2 = 2310 \text{ J}$$

(ب)

$$(W_{DA})^{T2} = Q_2 ,$$

$$\because \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \therefore Q_2 = (\frac{290}{410}).(2310) = 1634 \quad \text{J}$$

$$= (\frac{29}{41})(550) = 389 \quad \text{Calories}$$

(جـ)

$$\therefore W_{DA} = 1634 \quad \text{J}$$

دالة ضابطة التغير أو الانتروبيـــــا :

الى هذه النقطة استعرضنا القانون الثانى للديناميكا الحرارية فـــى صـــورة نـــص لفظى دون التعبير عنه فى صورة معادلة رياضية كما هو الحـــال فـــى معظـــم القوانيـــن الفيزيائية . ولهذا الغرض نحتاج الى كمية فيزيائية يمكن ان نقيس بها امكانية مجموعة مـــا على اداء شغل .

ولقد وُفّق كل من رانكين (١٨٥١)[١] و كلاوزيوس (١٨٥٤) فـــى تحقيـــق ذلـــك بالاستفادة من نتائج كارنو والخاصة باداء الآلة الحرارية النظرية التى درسناها باســـتفاضة. فتم تعريف دالة جديدة يرمز لها بالرمز (S) واختار لها كلاوزيوس اسم "دالـــــة ضابطـــة التغير الديناميكى الحرارى أو الانتروبيا (بدلا من اسم "الدالة الديناميكية الحرارية" الـــــذى اقترحه رانكين) .

وكما درسنا قبلاً فإنه لاتمام دورة كارنو بأربع عمليات متتابعة وتتسم بالانعكاســـية فإن اثنتين منهما متميزتان بثبوت درجة الحرارة عند قيمتين متبـــاينتين (T_2, T_1) بينمـــا العمليتان الآخرتان قسريتان لايميزهما عدديا أى قيم . وبما أن كل تغـــير قســـرى منـــهما يفصل بين تغيرين احدهما تم فيه اكتساب كمية من الطاقة الحرارية (Q_1) اثنـــاء ثبـــوت درجة الحرارة عند (T_1) بينما الآخر تم فيه قذف كمية من الطاقة الحرارية (Q_2) اثنـــاء ثبوت درجة الحرارة عند (T_2) وان فى حالة هذه الحلقة التى تتصف بالانعكاسية فإن :

$$Q_2/T_2 = Q_1/T_1 \qquad (4\text{-}22)$$

---

[١] Rankine

وبما ان الغرض الاساسى للآلة الحرارية هو الحصول على أقصى شغل من كمية الطاقة الحرارية لكل وحدة انحدار فى درجة الحرارة فمعنى هذا ان حاصل القسمة (Q/T) أو بمعنى آخر التكامل (∫ (dQ/T)) هو كمية بالغة الاهمية فى نظرية الآلة الحرارية .

فى معادلة (4-22) بما ان (Q_1) طاقة حرارية مكتسبة بواسطة المادة الفعالة بينما (Q_2) طاقة حرارية تم قذفها بواسطتها . معنى هذا

$$Q_1/T_1 = -(Q_2/T_2) \qquad (4\text{-}30')$$

والاشارة السالبة أضيفت الى (Q_2/T_2) حتى نعبر عنها فى صورة زيادة فى الانتروبيا

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0 \qquad (4\text{-}31)$$

هذا بالنسبة لدورة كارنو .

وكما أوضح كلاوزيوس فان اى دورة تتصف بالانعكاسية يمكن تمثيلها كمجموع للعديد من دورة كارنو . إذاً بتعميم (4-31) لأى دورة عكسية يتحقق الشرط التالى :

$$\Delta S = \sum Q_i/T_I \qquad (4\text{-}32)$$

أو:

$$\Delta S = \oint dQ/T \qquad (4\text{-}33)$$

حيث يشير الرمز ($\oint$) الى ان عملية التكامل تجرى على مدى الدورة بالكـــامل . بينما (dQ) هى كمية الطاقة الحرارية المتناهية فى الصغر التى تبادلتها المجموعـــة عنـــد درجة (T) .

ونلاحظ من (4-33) ان قيمة التكامل

$$\left(\int_1^2 (dQ / T)\right)$$

على مسار ما من حالة (١) الى حالة (2) سوف تساوى قيمة التكامل على اى مسار آخـــر من (1) الى (2) ، ومعنى ذلك انه بالرغم من أن

$$\left(\int_1^2 dQ\right)$$

ليست مستقلة عن المسار فإن التغير فى دالة ضابطة التغير

$$\left(\int_1^2 (dQ / T)\right)$$

مستقلة عنه .

وتُعتبر معادلة (4-33) من أهم قوانين الفيزياء ويمكن اعتبارها جزئيا على انـــــها تعبيرا عن القانون الثانى للديناميكا الحرارية . وهى بـــهذه الصـــورة خاصـــة للعمليـــات العكسية (اى المثالية) فقط . ولكن واقع الآمر يدلّنا على ان جميـــع العمليـــات الطبيعيـــة عمليات لا عكسية . وهذا يؤدى الى نتيجة هامة هى أن فى هذه الحالة يكون التغـــير فـــى الانتروبيا بالزيادة كما يتضح مما يلى :

رأينا ان مجموعة الآلة الحرارية تتكون من ثلاث اجزاء هى:

المادة الفعالة – المنبع الحرارى – الحوض الحرارى .

المادة الفعالـــــة :

وهذه فى نهاية كل دورة تعود الى حالتها التى بدأتها ومعنى ذلك ان التغـــير فـــى الانتروبيا الخاصة بها بعد كل دورة عبارة عن :

$$(\Delta S)_{\text{المادة الفعالة}} = \text{صفرا}$$

المنبع الحرارى :

الذى يفقد خلال كل دورة كمية من الطاقة الحرارية (Q_1) عند درجـــة (T_1) أى الزيادة فى الانتروبيا الخاصة به عبارة عن :

$$(\Delta S)_{\text{المنبع الحرارى}} = -(Q_1/T_1)$$

الحوض الحرارى :

الذى يكتسب كمية من الطاقة (Q_2) عند درجة (T_2) أى أن الزيادة فى الانتروبيـــا الخاصة به عبارة عن :

$$(\Delta S)_{\text{الحوض الحرارى}} = +(Q_2/T_2)$$

أى أن الآلة كمجموعة متكاملة فى كل دورة تتغير الانتروبيا الخاصة بها بمقـــدار $(\Delta S)_{\text{الالة}}$ عبارة عن :

$$(\Delta S)_{\text{الالة}} = 0 + [-(Q_1/T_1)] + [+(Q_2/T_2)]$$

$$= (Q_2/T_2) - (Q_1/T_1) \qquad (4\text{-}34)$$

ولكن بما ان هذه الآلة غير مثالية فإن :

$$\therefore (\epsilon)_{\text{الآلة}} < (\epsilon)_{\text{آلة كارنو}}$$

$$\therefore [(Q_1 - Q_2) / Q_1] < [(T_1 - T_2)/T_1]$$

$$\therefore [1 - (Q_2/Q_1)] < [1 - (T_2/T_1)]$$

$$\therefore (Q_2/Q_1) > (T_2/T_1) \quad , \quad \therefore (Q_2/T_2) > (Q_1/T_1)$$

$$\therefore (Q_2/T_2) - (Q_1/T_1) > 0$$

$$\therefore (\Delta S)_{\text{الآلة}} > 0$$

وعلى ذلك تأخذ معادلة (4-33) الصورة العامة :

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \qquad (4\text{-}35)$$

أى ان لجميع العمليات الغير عكسية فإن التغير فى الانتروبيا لمجموعة ما عبارة عن كمية موجبة أى أن انتروبيا المجموعة فى ازدياد . وهذه النتيجة حقيقة لاشك فيها سواء هذه العمليات الغير عكسية تمثل دورة أو حلقة عمليات متتابعة او عمليات مفردة .

وعلى ذلك يمكننا تلخيص خصائص دالة ضابطة التغير أو الانتروبيا (S) فيما يلى:

أ - لاتتغير قيمة الانتروبيا لمجموعة ما أثناء اى تغير ديناميكى حرارى قسرى ولذلك يطلق على التغيرات القسرية اسم "التغيرات ذات قيم الانتروبيا الثابتة"[1] وذلك لأنها

---

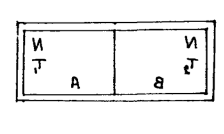
[1] Isentropic

تكون غير مصحوبة بأى تبادل حرارى $(dQ = 0)$ بين المجموعة والوسط المحيط بها . وبشرط عدم وجود قوى احتكاك خارجية او داخلية (مثل قوى اللزوجة) أثناء عمليات التمدد والانضغاط القسرية . واذا لم يتحقق هذا الشرط تزيد قيمة الانتروبيا بما يساوى حاصل قسمة الطاقة الحرارية المكافيهللشغل المفقود فى الاحتكاك على درجة الحرارة المطلقة .

ب - دائما تزداد قيمة هذه الدالة (S) لأى مجموعة ككل مادام هناك تبادل حرارى بين اجزائها نتيجة الاختلاف فى درجات الحرارة داخل المجموعة .

جـ - لايعتمد التغير فى الانتروبيا (ΔS) على المسار الذى تسلكه مجموعة اثناء تغيرها من حالة ابتدائية (١) الى نهائية (٢) ولكن يعتمد فقط على طبيعة كل من الحالتين.

د - دالة الانتروبيا تبعا للمفهوم الفيزيائى مرتبطه ارتباطا مباشرا بالاحتمالية الاحصائية بخصوص تواجد مجموعة ما فى حالة ديناميكية حرارية معينة .



شكل (٤-١١)

ولتوضيح هذا المفهوم لنفرض ان وعاءا معزول حراريا تماما عن الوسط المحيط به وأن حيزه مقسم الى جزءين (B, A) بواسطة غشاء رقيق للغاية من مادة جيدة التوصيل الحرارى بحيث يسمح بتبادل حرارى تام بين جزئيه .

فى البداية نفرض أن الجزء (A) يحتوى عدد (N) من جزيئات غاز ما فى درجة حرارة (T_1) وان الجزء (B) يحتوى نفس العدد (N) من جزيئات نفس الغاز ولكن فى درجة حرارة (T_2) اصغر من (T_1) .

بمفهوم الانتروبيا كخاصية ماكروسكوبية ديناميكية حرارية فان هذا الوعاء بما يحتويه كمجموعة متكاملة تتميز إذا بقيمة محددة من الانتروبيا .

فى نفس الوقت – فى ضوء مادرسناه فى الباب الثانى – فان كل قسم من قسمى الوعاء يشتمل على توزيع ماكسويل الاحصائى للجزيئات تبعا للسرعات بحيث ان التوزيع الاكثر احتمالية فى الجزء (A) يختلف تماما عن ما يقابله فى الجزء (B) من الوعاء بحيث

$$(dN_v)_A = \left(\frac{4N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{kT_1}} dv\right)_A \quad (4-36)$$

$$(dN_v)_B = \left(\frac{4N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{kT_2}} dv\right)_B \quad (4-37)$$

ومعنى ذلك فان القسم (A) يشتمل على جزيئات سرعاتها وطاقاتها فى المتوسط اكبر بفارق ملحوظ عن مايشتمل عليه القسم (B) حيث درجة الحرارة (T_2) اصغر من (T_1) .

بالطبع فى حالة عدم تواجد الفاصل الرقيق بين هاذين التوزيعين فان احتمالية تواجد الغاز على مثل هذه الصورة تكون ضئيلة للغاية. وايضا الخبرة العملية تدلنا على

انه بعد فترة من الوقت يتم التبادل الحرارى بين القسمين عن طريق التوصيل الحرارى خلال الغشاء الفاصل ويحدث الاتزان الحرارى بمعنى ان كتلة الغاز الكلية فى قسمى الوعاء تصبح لها درجة حرارة مشتركة (T) عند قيمة ما بين الدرجتين (T_1), (T_2) . وسريان الطاقة الحرارية من القسم (A) الى القسم (B) بهذا الاسلوب يؤدى إذاً الى زيادة اجمالية فى انتروبيا هذه المجموعة ككل ويقابلها على مستوى الاحتمالية الاحصائية الجزيئية توزيع ماكسويل جديد للسرعات بما يقابل درجة الحرارة المشتركة وهو اكثر التوزيعات احتمالا للوصول اليه وذلك بالنسبة لكيفية توزيع طاقة الغاز الكلية على جميع جزيئاته (2N) .

النتيجة الاجمالية لهذا كله هو ان المجموعة الفيزيائية التى تتحدث عنها تغيرت من حالة متصفة باحتمالية تواجد ضئيلة جدا الى احتمالية تواجد اكبر مايمكن أى أن الذى حدث هو تزامن زيادة كميتين فيزيائيتين بمعنى زيادة الانتروبيا (S) ويرافقها زيادة الاحتمالية (w) الاحصائية لتوزيع الجزيئات تبعا لسرعاتها وطاقاتها .

ونتيجة لهذا التزامن اقترح بولتزمان (وثبت صحة هذا) وجود علاقة فيزيائية مباشرة بين (S), (w) أى أن رياضيا :

$$S \alpha f(w)$$

وللوصول الى الصورة التى عليها هذه الدالة (f) لنفترض ان مجموعتين مستقلتين تماما (مثل القسمين (A) و (B) فى شكل (٤-١١) تتميزان بقيمتين (S_1) و (S_2) لدالة الانتروبيا بينما الاحتمالية الاحصائية لكل منهما فى المقابل عبارة عن (w_1) و (w_2) .

وعند انضمام المجموعتين لتكوين مجموعة مشتركة فإن (S) وهى دالة الانتروبيا لها ستكون بالطبع عبارة عن المجموع ($S_1 + S_2$) بينما الاحتمالية الاحصائية (w) لهذه

المجموعة المشتركة تكون عبارة عن حاصل الضرب $(w_1 . w_2)$ للتوزيعين المستقلين قبل عملية انضمامهما . أى أن :

$$(S_1 + S_2) = f(w_1 . w_2) \qquad (4\text{-}38)$$

$$\therefore f(w_1) + f(w_2) = f(w_1 . w_2) \qquad (4\text{-}39)$$

فاذا أجريت عملية تفاضل جزئى على كل من جانبى معادلة (4-39) بالنسبة للاحتمالية (w_1) واعتبار (w_2) ثابت :

$$w_2 \frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_1} = \frac{\partial f(w_1)}{\partial w_1} \qquad (4\text{-}40)$$

ومرة أخرى باجراء عملية تفاضل جزئى على كل من جانبى معادلة (4-40) بالنسبة للاحتمالية (w_2) واعتبار (w_1) ثابت إذاً :

$$\frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_1} + w_2 w_1 \frac{\partial^2 f(w_1 w_2)}{\partial w_1 \partial w_2} = 0 \qquad (4\text{-}41)$$

أما اذا بدأنا باجراء التفاضل الجزئى على معادلة (4-39) بالنسبة للاحتمالية (w_2) مع اعتبار (w_1) ثابت . ثم أتبعنا ذلك باجراء التفاضل الجزئى على جانبى المعادلة الناتجة حينئذ بالنسبة للاحتمالية (w_1) واعتبار (w_2) ثابت فإننا نحصل على :

$$\frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_2} + w_2 w_1 \frac{\partial^2 f(w_1 w_2)}{\partial w_1 \partial w_2} = 0 \qquad (4\text{-}42)$$

$$\therefore \frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_2} = \frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w_1} = \frac{\partial f(w)}{\partial w} \qquad (4-43)$$

وبذلك تعطينا أى من المعادلتين (4-41) و (4-42) مايلى :

$$w \frac{\partial^2 f(w)}{\partial w^2} + \frac{\partial f(w)}{\partial w} = 0 \qquad (4-44)$$

وبوضع

$$\frac{\partial f(w)}{\partial w} = y \qquad (4-45)$$

تصبح معادلة (4-44) كما يلى :

$$\frac{dy}{y} = -\frac{dw}{w}$$

$$\therefore \int \frac{dy}{y} = \int -\frac{dw}{w}$$

$$\therefore \ln(yw) = \text{cons-tan-t}$$

$$\therefore yw = \text{constant} \quad (K') \qquad (4-46)$$

وبالتعويض عن (y) من معادلة (4-46) فى معادلة (4-45)

$$w\frac{df(w)}{w}=k'$$

$$k'\ln w=f(w)=S \quad و \quad S=k'\ln w \quad (4-47)$$

وهذه النتيجة بعد ايجاد مايساويه الثــــابت (المجــهول) – k' – تسـمى معادلــة بولتزمان .

ولمعرفة الثابت (k') ليكن هناك حيزان متصلان حجمــهما (V_o, V) حيــــث ($V_o > V$) وكل منهما به نفس العدد (N) من جزيئات غـــاز مثــالى مـــا . نتوقـــع ان الاحتمالية النسبية لتواجد جزئ ما بالغرفة (V) الصغيرة بدلا من تواجده فى الغرفة (V_o) الاكبر ستكون بنفس نسبة الحجمين (V/V_o) وبالمثل بالنسبة لجزئ ثـــان . بينمـــا نســبة الاحتمالية ان يتواجدا معا فى الغرفة الصغيرة بدلا من تواجدهما معا فى الغرفـــة الاكــبر تكون إذاً ((V/V_o).(V/V_o)) أى $(V/V_o)^2$. وبمتابعة ذلك لباقى الجزيئات (N) فـــإن نسبة الاحتمالية ان يتواجد العدد (N) كله فى (V) دون (V_o) تساوى $(V/V_o)^N$

$$\therefore\ w/w_o = (V/V_o)^N \qquad (4\text{-}48)$$

وبالتعويض فى قانون بولتزمان – معادلة (4-47) .

$$S = k'\ln w \quad , \quad S_o = k'\ln w$$

$$\therefore\ S - S_o = k'\ln (V/V_o)^N = k'.N.\ln (V/V_o) \qquad (4\text{-}49)$$

وسوف ندرس بإذنه تعالى فى الباب الخامس ان تفاضليه الانتروبيا بالنسبة للحجــم مع ثبوت درجة الحرارة – أى $(\partial S/\partial V)_T$ – تساوى حاصل قسمة ضغط الغــــاز علـــى درجة الحرارة (راجع صفحة ٢١٣) . إذاً باجراء التفاضل بالنسبـــة للحجـــم على جـانبى (4-49) نحصل على :

$$(\partial S/\partial V)_T - 0 = k' N . (V/V_o).(1/V_o) = k'N/V = P/T \quad (4\text{-}50)$$

وبمقارنة هذه النتيجة

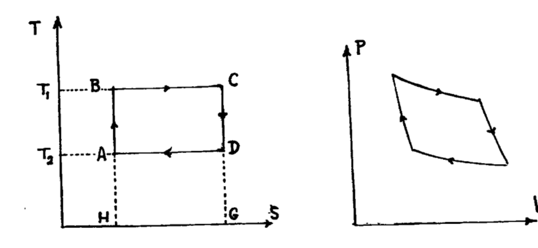
$$k'N/V = P/T \qquad (4\text{-}51)$$

بالمعادلة العامة للغاز المثالى (معادلة "9-1) نلاحظ أن الثابت الجديد (k') الـذى يربط بين (S) ، (ln w) ماهو إلا ثابت بولتزمان . إذاً :

$$S = k \ln w \qquad (4\text{-}52)$$

حيث k (ثابت بولتزمان يساوى (1.38×10^{-23} J/°K)).

التمثيل البيانى لدالة الانتروبيا :



شكل (٤-١٢): رسم بيانى يجمع بين الانتروبيا ودرجة الحرارة المطلقة .

اقترح العالم جيبز رسما بيانيا يجمع بين الانتروبيا ودرجة الحرارة المطلقة حيث يتم تحديد الحالة الديناميكية الحرارية لمادة ما بنقطة واحدة على هذا الرسم حيث يمثل المحور الافقى دالة الانتروبيا والمحور الرأسى يمثل درجة الحرارة المطلقة (شكل (٤-١٢) . وبالرجوع الى شكل (٤-١٢-ب) سوف يتضح ان التغيرات القسرية تمثل بخطوط رأسية (موازية لمحور (T) بينما التغيرات المصحوبة بثبوت درجة الحرارة يمثلها خطوط مستقيمة افقية (موازية لمحور S) . معنى ذلك ان دورة كارنو – على سبيل المثال (شكل ٤-١٢- ب) تمثل برسم بيانى على هيئة مستطيل جانبيه الرأسيين يمثلان التغيرين القسريين بينما جانبيه الافقيين يمثلان التغيرين المصحوبين بثبوت درجتى الحرارة (T_2, T_1) . كما ان مساحة هذا المستطيل (ABCD) تمثل الفرق بين المساحة الكبيرة $(Q_1 = T_1 (S_C - S_B) = BCGH)$ والمساحة الأصغر $(Q_2 = T_2 (S_D - S_A) = ADGH)$ أى أنها تمثل $(Q_1 - Q_2)$ – راجع صفحة (١٢٤).

وواضح ان التمثيل البيانى باحداثى الانتروبيا ودرجة الحرارة (T, S) اسهل بكثير عن التمثيل البيانى باحداثى الضغط والحجم (V, P) ولذلك كثيرا ماتستخدم فى التطبيقات العملية مثل آلات البخار وآلات الاحتراق .

مثال (٤-٨):

بالنسبة لآلة حرارية تعمل بدورة كارنو وتتصف بما يلى :

$T_1 = 550\ ^oK$, $T_2 = 370\ ^oK$

$Q_1 = 1900\ J$, $Q_2 = 1278\ J$

احسب التغير فى الانتروبيا فى كل خطوة من خطوات دورتها الاربعة ثم احسب التغير الكلى فى الانتروبيا اثناء الدورة الكاملة .

الحـــــل :

أولا : خلال عملية التمدد المصحوبة بثبوت درجة الحرارة عند درجة ٥٥٠ كلفـن فـان الآلة تحصل على كمية طاقة حرارية مقدارها ($Q_1 = 1900$ J) وبذلـك يكـون التغير فى الانتروبيا (ΔS_1) عبارة عن :

$$(\Delta S_1) = Q_1/T_1 = 1900/550 = 3.4545 \quad J.^{o}K^{-1}$$

ثانيا: خلال عملية التمدد القسرى لايوجد اى تبادل حرارى بين المـادة الفعالـة وبقيـة اجزاء الآلة الحرارية إذا التغير فى الانتروبيا يساوى صفرا . ونفس الشئ بالنسـبة للانضغاط القسرى .

ثالثا: خلال عملية الانضغاط المصحوب بثبوت درجة الحرارة عند درجة ٣٧٠ كلفـن فإن المادة الفعالة تقذف بكمية من الطاقة الحرارية مقدارهـا ($Q_2 = -1278$ J) وبذلك يكون التغير فى الانتروبيا (ΔS_2) عبارة عن :

$$(\Delta S_2) = Q_2/T_2 = -(1278.2/370) = -3.4546 \quad J.^{o}K^{-1}$$

إذا التغير الكلى فى انتروبيا المادة الفعالة (بصرف النظر عن ما حدث من تغـير فى انتوربيا المنبع الحرارى والحوض الحرارى) :

$$\Delta S = 3.4540 + 0 - 3.4546 = ZERO$$

وهذا مايجب ان نتوقعه لأن بعد دورة كاملة من دورات كارنو تعـود المجموعـة الى حالتها التى كانت عليها اى ان الحالة النهائية هى نفس الحالة الابتدائية (راجـع معادلة كلاوزيوس (4-35)) .

$$(\Delta S_1) = \int_{373}^{372} \frac{dQ}{T} = \int_{373}^{372} \frac{m.s.dT}{T} = m.s.\ln\frac{372}{373}$$

$$= -(1.5x10^3).(4.18x10^3).(2.303).(\log 1.002688)$$

$$= -7000 \qquad J.\ ^oK^{-1}$$

$$,(\Delta S_2) = (1.5x10^3).(4.18x10^3)\ln\frac{274}{273}$$

$$= +13000$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 6000 \qquad J.^oK^{-1}$$

مثـــال (٤-٩):

كمية من الماء كتلتها m_1 = ١,٥ كجم ودرجة حرارتـــها ١٠٠ درجـــة مئويـــة ، وُضعت فى حالة تلامس حرارى مع كمية اخرى لها نفس الكتلة ولكن درجـــة حرارتـــها صفر درجة مئوية . احسب :

أ – التغير الكلى فى انتروبيا المجموعة على فرض أن كمية الماء الساخن قد بـــردت الى ٩٩ درجة مئويةبينما اصبحت درجة حرارة الماء البارد درجة واحدة مئوية.

ب – التغير الكلى فى انتروبيا المجموعة بعد وصولها لحالة اتزان حرارى اى ان كـــلا كتلتى الماء المتلامستين اصبحا فى درجة حرارتها ٥٠ درجة مئوية .

الحـــــل :

$$(\Delta S_1) = \int_{373}^{372} \frac{dQ}{T} = \int_{373}^{372} \frac{m.s.dT}{T} = m.s.\ln\frac{372}{373}$$

$$= -(1.5x10^3).(4.18x10^3).(2.303 \log 1.002688) = -118300 \ J.K^{-1}$$

$$(\Delta S_2) = (1.5x10^3).(4.18x10^3)(\ln\frac{274}{273}) = +183000 J.\ ^oK^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = +64700 \ \ J.\ ^oK^{-1}$$

ونلاحظ أن هذه العملية عملية لاعكسية ولذلك فإن التغير الكلـــى فـــى الانتروبيـــا عبارة عن زيادة فى مقدارها .

ب - مرة أخرى :

$$(\Delta S_1)' = (1.5 \ x \ 10^3).(4.18 \ x \ 10^3) \ln (323/373)$$

$$= -894000 \quad J.\ ^oK^{-1}$$

$$(\Delta S_2)' = \int_{273}^{323} \frac{dQ}{T} = (1.5x10^3).(4.18x10^3) \ln \frac{323}{273}$$

$$= 1038000 \quad J.\ ^oK^{-1}$$

وعلى ذلك فإن التغير الكلى فى الانتروبيا بعد وصول المجموعة لحالـــة الاتـــزان الحرارى

$$(\Delta S)' = \Delta S_1' + \Delta S_2' = -144000 \quad J.\ ^oK^{-1}$$

ومرة اخرى نلاحظ ان هذه العملية كونها عملية لا عكسية يصحبها زيادة في الانتروبيا .

مثال (٤-١٠):

كتلة من الهواء درجة حرارتها ٢٥ درجة مئوية وحجمها ٠,٠٢٥ متر مكعب وضغطها ١,١٥ بار . تم تسخينها مع ثبوت حجمها حتى اصبح ضغطها ٤,١ بار . وبعد ذلك تم تبريدها مع ثبوت ضغطها الى ان وصلت درجة حرارتها الى ما كانت عليه في البداية . احسب :

أ - كمية الحرارة الكلية سواء مكتسبة او منطلقة من قبل الغاز خلال هاتين العمليتين.

ب - التغير الكلى فى الانتروبيا .

الحل :

من المعادلة العامة للغازات

$$PV = nRT = (mRT)/M$$

نحصل على كتلة الهواء (m)

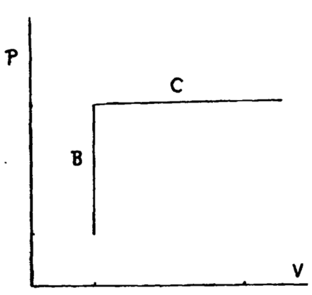
$$m = [(1.10 \times 10^5).(0.025)] / [(8.31)/(28.95 \times 10^{-3})].(298) = 0.032 \text{ kg}$$

وبتطبيق قانون شارل :

$$T_2 = (P_2 - T_1)/P_1 = [(4.1).(298)] / 1.1 = 1110.7\ ^oK$$

فى شكل (٤-١٣) بالصفحة التالية يلاحظ أن :

المنحنى (A) يمثل الحجم الثابت



المنحنى (B) يمثل الحجم الثابت

المنحنى (C) يمثل الضغط الثابت

شكل (٤-١٣)

كمية الطاقة الحرارية $(Q_V)_{1\to2}$ التى اكتسبها الغاز نتيجة تسخينه مع ثبوت حجمه:

$$(Q_V)_{1\to2} = m \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1)$$
$$= (0.032) \cdot (0.718) \cdot (1110.7 - 198)$$
$$= 18.66 \quad kJ$$

بينما كمية الطاقة الحرارية $(Q_P)_{2-3}$ المنطلقة من الغاز اثناء تبريده مع ثبوت ضغطه

$$(Q_P)_{2-3} = m \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1)$$
$$= (0.032) \cdot (1.005) \cdot (298 - 1110.7)$$
$$= -26.11 \quad kJ$$

إذا الناتج عبارة عن كمية حرارة منطلقة

$$(kJ) - 7.45 = (+18.66 - 26.11)$$

ب - لحساب التغير الكلى فى الانتروبيا (ΔS) نلاحظ ان (ΔS_1) خلال العملية الأولى:

$$\Delta S_1 = (0.032)(0.718)(2.303)\log_{10}(1110.7/198) = +0.0308$$

بينما التغير فى الانتروبيا (ΔS_2) خلال العملية الثانية تساوى ($\int (m.C_p.dT/T)$)

$$(\Delta S_2) = (0.03).(1.005).(2.303)\log(298/1110.7)$$

$$= -0.0423$$

$$\therefore \Delta S = -0.0119$$

هذا المثال يوضح لنا امكانية تناقص انتروبيا جسم ما دون تعارض مع القانون الثانى للديناميكا الحرارية لأن هذا القانون ينطبق فقط على مجموعة مغلقة . وهذا النقص معناه زيادة فى الترتيب فى منطقة ما دون غيرها .

مثـــال (٤-١١):

كمية من النيتروجين داخل اسطوانة مُزودة بمكبس قابل للحركة . بداية كان حجم الغاز ٠.٠٣٣ متر مكعب وضغطه ١,١٥ بار ودرجة حرارته ١٧ درجة مئوية . ثم حدث للغاز انضغاط مع ثبوت درجة حرارته . حتى أصبح ضغطه٤,٤ بار . احسب :

أ - التغير فى الانتروبيا .

ب - كمية الطاقة الحرارية التى اكتسبتها هذه الكمية اثناء هذه العملية .

الحـــــل :

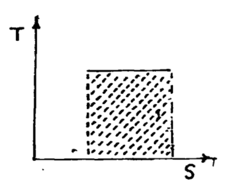
من القانون العام للغازات نحسب n :

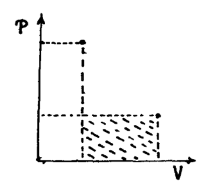
$$n = PV / RT$$

$$= [(1.15 \times 10^5).(0.033)] / [8314.4).(290)]$$

$$= 0.00155 \quad \text{mole}$$

ومن معادلة (4-1) – بما ان تغير الغاز فى هذا المثال مصحوبا بثبوت درجة حرارته – فان التغير فى الانتروبيا (ΔS) عبارة عن :





شكل (٤-١٤)

" المساحة الموضحة تمثل كمية الطاقة الحرارية التى يقذفها الغاز اثناء انضغاطه مع ثبوت درجة حرارته . "

" المساحة الموضحة تمثل الشغل المبذول على الغاز اثناء عملية انضغاطه مع ثبوت درجة حرارته . "

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int dS = \int dQ/T = \int 1/T\,(0 + P.dV)$$

$$= \int 1/T\,(nRT/V)\,.\,dV = nR \ln P_1/P_2$$

$$= (0.00155).(8.314).(2.303) \log_{10} (1.15/4.40)$$

$$= -17.3 \quad J/^oK$$

أى حدث نقصان فى الانتروبيا بمقدار (١٧,٣ جول . كلفن⁻¹).

ب - الطاقة الحرارية التى اكتسبها الغاز (ΔQ) :

$$\Delta Q = T.\Delta S = (290).(-17.3) \quad = \quad -5017 \text{ J}$$

والاشارة السالبة توضح ان هذه الطاقة قذفها الغاز ولم يكتسبها اثناء عملية انضغاطه مع ثبوت درجة حرارته .

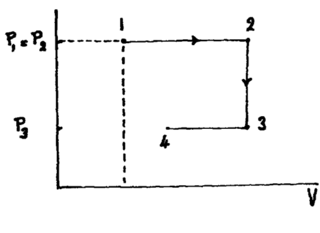
جـ- بما ان ما تعرض له الغاز فى هذا المثال لم يصحبه تغير فى درجة الحرارة

$$\therefore \Delta W = \Delta Q - 0 \quad = \quad -5017 \quad \text{J}$$

أى أن الغاز بُذل عليه شغل من مصدر خارجى .

مثـــال (٤-١٢):

اثبت ان التغير فى الانتروبيا بين نقطتى (1) و (3) الموضحتين فى الشكل المصاحب لهذا المثال لايعتمد على المسارات (1→2→3) و (1→3) و (1→4→3) ويعتمد فقط على الحالتين (1) و (3) . علما بأن التغير من (1) الى (4) تغير قسرى علاوة على :



شكل (٤-١٥)

$V_1 = 0.020 \text{ m}^3$, $T_1 = 300\ ^oK$, $P_1 = 0.874$ bar

$V_3 = 0.040 \text{ m}^3$, $T_3 = 300\ ^oK$, $P_3 = 0.437$ bar

الحـــــل :

عدد الكيلوجرامات الجزيئية (n) عبارة عن :

$$n = (P_1.V_1)/(R.T_1)$$

$$= [(0.874 \times 10^5).(0.02)] / [(8.314).(300)] = 0.7 \text{ mole}$$

بالنسبة للمسار $(1\rightarrow2\rightarrow3)$ فإن :

من (1) الى (2) مع ثبوت الضغط قد تغير الحجم من (V_1) الـــى (V_2) وهــذا معناه ان درجة حرارة الغاز تغيرت من $(T_1 = 300\ ^oK)$ الى $(T_2 = 600\ ^oK)$.

$$\therefore\ (\Delta S)_{1\rightarrow2} = \int (dQ)_P = n\ .\ C_P\ .\ \ln 2$$

$$= (0.7).(29.1).(\ln 2)$$

بينما لبقية المسار من (2) الى (3) مع ثبوت الحجم قد تغير الضغــط مــن (P_2) المساوى (P_1) الى (P_3) المساوى نصف (P_1) وهذا معناه ان درجة حرارة الغاز تغيرت من $(T_2 = 600\ ^oK)$ الى $(T_3 = 300\ ^oK)$.

$$\therefore\ (\Delta S)_{2\rightarrow3} = \int (dQ)_V/T = n\ .\ C_V\ .\ \ln (1/2)$$

$$= -\ (0.7)\ .\ (20.9)\ .\ (\ln 2)$$

$$\therefore\ (\Delta S)_{1\rightarrow2\rightarrow3} = (0.7)\ .\ (8.2)\ .\ (\ln 2) \qquad (4\text{-}53)$$

بالنسبة للمسار $(1\rightarrow3)$ المصحوب بثبات درجة الحرارة :

$$(\Delta S)_{1\rightarrow3} = \int dQ/T = \int 1/T\ (0 + P.dV) = n\ .\ R\ .\ \ln (V_3/V_1)$$

$$= (0.7)\ .\ (8.31)\ .\ (\ln 2) \qquad (4\text{-}54)$$

بالنسبة للمسار $(3\leftarrow4\leftarrow1)$ فإن :

من (1) الى (4) تغير قسرى كما هو موضح فى رأس المثال إذاً

$$(\Delta S)_{1\to4} = 0$$

بينما من (4) الى (3) نلاحظ أن :

$$S_3 - S_4 = n \,.\, C_V \,.\, \ln (T_3/T_4) + n R \ln (V_3/V_4)$$

ولكن :

$$T_3/T_4 = (2)^{1-\gamma}$$

لأن :

$$P_1^{1-\gamma} \,.\, T_1 = P_4^{1-\gamma} \,.\, T_4^{\gamma}$$

بينما :

$$\frac{V_3}{V_4} = (2)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \quad , \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

$$\therefore\ S_3 - S_4 = (0.7) \,.\, (8.31) \ln 2$$

$$\therefore\ (\Delta S)_{1\to4\to3} = (0.7) \,.\, (8.31) \,.\, \ln 2 \qquad (4\text{-}55)$$

من هذا يتضح أنه بصرف النظر عن كيفية التغير من الحالة الابتدائية (1) الـــى الحالة النهائية (3) فإن التغير فى الانتروبيا ثابت لايتغير.

مثـــــال (٤-١٣):

عبّر عن التغير التفاضلى فى الانتروبيا (dS) بدلالة المشتقات التفاضلية للطاقـــة الداخلية ثم اثبت ان للغاز المثالى طاقته الداخلية (U) دالة فقط لدرجة الحرارة.

الحــــل :

اذا عبّرنا عن الطاقة الداخلية بدلالة الحجم (V) ودرجة الحرارة (T) ثم اوضحنـا بعد ذلك عن ان (U) لاتعتمد على (V) فيعنى ذلك ان (U) دالة فقط لدرجة الحرارة :

$$U = U(T, V)$$

$$\therefore\ dU = (\partial U/\partial T)_V\, dT + (\partial U/\partial V)_T\, dV$$

ولكن ($dS = dQ/T$) أى أن :

$$dS = dU/T + PdV/T$$

$$= 1/T\,[(\partial U/\partial T)_V\, dT + (\partial U/\partial V)_T\, dV] + PdV/T$$

وحيث ان ($PV = nRT$)

$$\therefore\ dS = 1/T\,(\partial U/\partial T)_V\, dT + [1/T\,(\partial U/\partial V)_T + nR/V]\, dV \qquad (A)$$

ويمكننا ايضا التعبير عن الانتروبيا بدلالة (T, V) كمتغيرين مستقلين :

$$dS = (\partial S/\partial T)_V\, dT + (\partial S/\partial V)_T\, dV \qquad (B)$$

وبمقارنة معادلتى (A) و (B) نستطيع مساواة معاملات كل من (dT) و (dV) :

$$\therefore\ (\partial S/\partial T)_V = 1/T\,(\partial U/\partial T)_V \qquad (C)$$

$$,\qquad (\partial S/\partial V)_T = (1/T)\,(\partial U/\partial V)_T + nR/V \qquad (D)$$

وبما ان الانتروبيا خاصية للغاز (راجع صفحة ٢٠١)

$$\therefore\ \partial^2 S/\partial V\partial T = \partial^2 S/\partial T\partial V$$

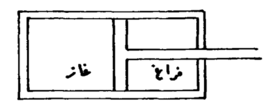
إذاً باجراء التفاضل على جانبى كل من المعادلتين (C), (D) ومساواة النتيجتيـــن نحصل على :

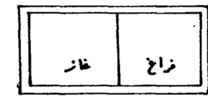
$$1/T\ (\partial^2 U/\partial V\partial T) = 1/T\ (\partial^2 U/\partial T\partial V) + (\partial U/\partial V)_T\ (-\ 1/T^2)$$

$$\therefore\ (\partial U/\partial V)_T = 0$$

وعليه فإن الطاقة الداخلية للغاز المثالى دالة فقط لدرجة الحرارة .

مثـــــال (٤-١٤):





شكل (٤-١٦)

استنتج تعبيرا رياضيا للتغير الحادث فى دالة ضابطة التغير (الانتروبيا) فى حالـــة عملية لاعكسية ديناميكية حرارية . ثم ناقش ماتحصل عليه فيزيائيا .

الحـــــل :

سبق لنا دراسة نتيجة كلاوزويوس المتمثلة فى المعادلة (4-35) :

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \qquad (4-35)$$

حيث لاحظنا ان علامة التساوى تنطبق فقط على حالة دورة عكسية مثل دورة كارنو .

لنفرض الآن عملية لا عكسية تتم لمجموعة بسيطة عبارة عن حيز منقسم الى جزئين بواسطة غشاء رقيق (من البلاستيك مثلا) يفصل تماما بينهما وأحدهما مفرغ تماما" بينما الجزء الآخر يحتوى على غاز ما . عند قطع هذا الغشاء الرقيق سوف تندفع جزيئات الغاز لتشغل الحيز الكلى المتاح . ولنفرض ان مصدر خارجى للطاقة عمل على حفظ درجة حرارة الغاز ثابتة (الغاز غير مثالى). وبما أن الجزيئات تحركت ناحية حيز مفرغ بداية إذًا كمية الشغل المبذول تساوى صفرا . ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$dQ = dU$$

هذا بالنسبة للعملية اللاعكسية الموضحة فى شكل (أ) أعلاه أما شكل (ب) فيمثل عملية عكسية مقابلة عبارة عن غاز داخل اسطوانة يتميز بحالتين ابتدائية ونهائية بالضبط مثل الحالتين السابقتين فى التغير اللاعكسى :

$$dQ = dU + dW$$

وبما ان التغير عكسى

$$\therefore\ dQ = T\,dS \qquad , \qquad dW = P\,dV$$

والاختلاف الاساسى بين العمليتين هو ان فى التغير اللاعكسى الشغل المبذول يساوى صفرا . بينما فى حالة التغير العكسى أقصى مقدار ممكن من الشغل قد بذل وهذا الفرق يمكن ان نعبر عنه بأن التغير اللاعكسى يكون مصحوبا بفاقد ما فى الشغل يتمثل بكمية ($d(LW)$) أى انه يمكن التعبير عن (PdV) فى حالة التغير اللاعكسى بدلالة جزءين : جزء (dW) يمثل الشغل الفعلى المبذول والجزء الآخر هو ($d(LW)$) يمثل الشغل المفقود :

$$PdV = dW + d(LW)$$

ولكن للعملية العكسية كما اشرنا قبلا :

$$dQ = TdS \qquad , \qquad dW = PdV$$

$$\therefore TdS = dU + PdV$$

$$= dU + (dW + d(LW))$$

$$= dQ + d(LW)$$

$$\therefore dS = dQ/T + d(LW)/T$$

هذه النتيجة توضح لنا النقاط التالية :

١ - هناك طريقين لمجموعة ما لزيادة الانتروبيا الخاصة بها احدهما باعطائها كمية من الطاقة الحرارية والأخرى بأن يحدث لها تغير لاعكسى .

٢ - حيث ان الشغل المفقود ($d(LW)$) لايمكن ان يقل عن الصفر إذاً الطريقة الوحيدة ان تنقص انتروبيا مجموعة ماهو بأخذ كمية من الطاقة الحرارية من المجموعة نفسها .

٣ - بما أن التغير القسرى يتسم بثبوت الانتروبيا لأن $(dQ = 0)$ فإن أى زيادة فى الانتروبيا تصاحب مثل هذا التغير تكون بسبب الخصائص اللاعكسية .

٤ - فى حالة التغير اللاعكسى بما ان التكامل $(\int P\, dV)$ لايساوى الشغل المبذول.كما أن التكامل $(\int T\, dS)$ لايساوى الطاقة الحرارية المتبادلة . إذاً لاتمثل المساحات تحت منحنيات الرسم (P, V) أو الرسم (T, S) أى شئ .

نبذة عن بعض الآلات الحرارية الفعلية (الآلة البخارية وآلة الاحتراق الداخلى):

الآلـــة البخاريـــة :

سبق ان أشير الى أن آلة كارنو آلة مثالية ولكنها توضح لنا الأساس العلمى لعمـل الآلات الحرارية بأنواعها المختلفة كما انها توضح لنا استحالة الحصول على آلـــة فعليـة كفاءتها اكبر من كفاءة آلة كارنو مادام كلاهما يعملان بين نفس درجتـــى الحـــرارة (T_2, T_1) .

ونحاول الآن ان نتعرف على بعض الامثلة للآلات الحرارية وان نلخص عمل كل منها فى اطار تغيرات للمادة الفعالة سواء فى الضغط (P) أو الحجم (V) أو الانتروبيـا (S) أو مايسمى بدالة الاحتواء الحرارى (الانثالبى) "H" أو h " بالنسبة لوحدة الكتلة مـن المادة الفعالة " وهذه الأخيرة دالة ترجع أهميتها بصفـة خاصـة للتغـيرات الديناميكيـة الحرارية المصحوبة بثبوت الضغط وهى فى الواقع عبارة عـن المجمـوع $(H = U + PV)$.

فى هذا الصدد سوف نتعامل مع القانون الاول للديناميكا الحرارية مشـتملا علـى كل جزئيه يمكن ان تشتمل عليها الطاقة الكلية للمادة الفعالة عند نقطتين تحـددان منطقـة معينة من المجموعة احداهما نسميها نقطة الدخول (i) لهذه المنطقة والأخرى تسمى نقطـة الخروج من نفس هذه المنطقة (e) .

هذه الجزئيات من الطاقة الكلية هى (سوف نتحدث بالنسبة للكيلوجرام الواحد مـن المادة الفعالة) :

١ - الطاقة الحرارية التى تتبادلها المادة الفعالة فى هذه المنطقة ويرمز لـها بـالرمز (q_{ie}) لهذه المنطقة .

٢ – الانثالبى (h_e, h_i) .

٣ – طاقة حركة وحدة الكتلة من المادة الفعالة $(v_e^2/2, v_i^2/2)$.

٤ – طاقة وضع وحدة الكتلة من المادة الفعالة (gZ_e, gZ_i) .

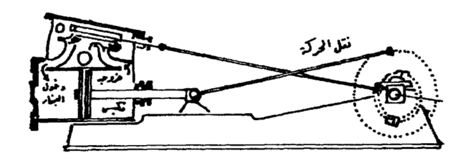
٥ – الشغل الذى تبذله (أو الشغل الذى يُبذل على) وحدة الكتلة من المادة الفعالة أثناء تواجدها فى هذه المنطقة بين نقطة الدخول ونقطة الخروج ويرمز لها بالرمز (W_{ie}) لهذه المنطقة ، وعلى ذلك نعبر عن القانون للديناميكا الحرارية بدلالة هذه الجزئيات عند النقطتين (i), (e) كما يلى (وليكن التوربين هو المنطقة التى نتحدث عنها وهو يمثل المنطقة التى يتم فيها استخراج الشغل المتاح من المادة الفعالة للاستفادة به فى تشغيل محرك مثلا):

$$(q_{ie})_{\text{توربين}} + (h_i)_{\text{توربين}} + (v_i^2/2)_{\text{توربين}} + (gZ_i)_{\text{توربين}}$$

$$= (h_e)_{\text{توربين}} + (v_e^2/2)_{\text{توربين}} + (gZ_e)_{\text{توربين}} + (W_{ie})_{\text{توربين}} \qquad (4\text{-}56)$$

وأبسط النماذج للآلة البخارية موضح فى شكل (٤–١٧) ويشتمل على :

مولد بخار (غلاية) – اسطوانة محكمة يتحرك داخلها مكبس محدد مشوار حركته مسبقا ويخرج من احدى قاعديتها انبوبتى توصيل احداهما متصل بمولد البخار والأخرى متصلة بمكثف للبخار (فى الآلة البخارية يلاحظ ان الماء (شكل ٤–١٧) وبخار الماء صورتان تمثلان المادة الفعالة داخلها) ، أما القاعدة الاخرى فينفذ منها ذراع حركة المكبس الذى يتصل بمجموعة الحركة الديناميكية التى تمكنه من تحريك حدافه بحركة دورانية مستمرة نتيجة حركة المكبس داخل الاسطوانة ذهابا وايابا .



شكل (٤-١٧)

أما النموذج الاكثر تطورا الآن فيختلف أساسا بأن الاسطوانة والحدافة قد استبدلتا بماكينة توربينية يتحرك داخلها مجموعة من الريش المعدنية نتيجة الشغل الذى يبذله البخار أثناء تمدده داخل حيزها . متجها الى مكثف متحولا الى ماء يُضخ بواسطة مضخة تُوجه مرة أخرى الى الغلاية حيث تبدأ دورته التالية من جديد بتحويله الى بخار ليندفع الى التوربين وهكذا .

عند محاولة تطبيق أسلوب دورة كارنو على الآلة البخارية يُفاجأ المهندس بعدة صعوبات ، نوضح بعضها فيما يلى :

١ - فى مرحلة التسخين الفائق لبخار الماء (راجع صفحة ٣٦) داخل الغلاية المفروض أن يتم ذلك مع ثبوت الضغط ولكن فى دورة كارنو فان مرحلة التسخين الكامل للمادة الفعالة تتم مع ثبوت درجة الحرارة كما هو موضح فى شكل (٤-١٨) الذى يعطى الرسم البيانى (T, S) لدورة كارنو بالخط الافقى (3 – 3') . ولكن اثناء ذلك ينخفض الضغط وهذا يعنى ان الطاقة الحرارية يجب ان يتم امدادها للبخار اثناء تمدده وهذا صعب ان يتم تنفيذه عمليا .

٢ - من الصعب أيضا بناء مضخة تتعامل مع مخلوط الماء والبخار فى مرحلة التبريد فى الآلة البخارية تبعا لدورة كارنو اذ أن ذلك يستدعى كبر حجم مثل هذه المضخة كما ان اجزاءها الداخلية من جراء وجود البخار مع الماء سوف تتعرض للتآكل السريع والذى يستدعى عمليات اصلاح واحلال بمعدلات كبيرة .

الرسم البيانى بين الانتروبيا ودرجة حرارة المادة الفعالة فى دورة كارنو .

شكل (٤-١٨)

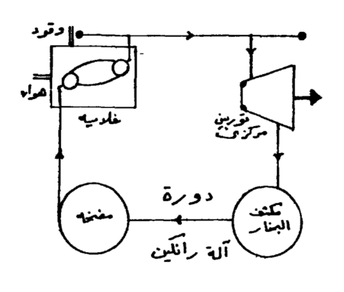
والأنسب من الناحية العملية الاستمرار فى تكثيف البخار كله والتعامل مع المادة الفعالة فى هذه المرحلة كماء فقط . وضخه إذا بمضخة اصغر كثيرا فى الحجم وبالتالى الحصول على كفاءة أكبر من تكلفة أقل كثيرا وابسط فى التركيب .

بسبب مثل هذه الصعوبات وغيرها يتم تشغيل الآلة الحرارية البخارية فى إطار خاص بها يسمى "دورة رانكين" وهى تطوير لدورة كارنو بما يحقق تلافى الصعوبات المشار اليها .

وموضح فى شكل (٤-١٩) الأجزاء الاساسية التى تدخل فى تركيب الآلة البخارية.

والآن علينا ان نطبق القانون الاول للديناميكا الحرارية فى صورته الموضحة فى معادلة (4-56) على كل من مولد البخار ثم التوربين ثم مكثف البخار ثم اخيرا مضخة

الماء لنصل ثانية الى الغلاية التى ستبدأ عندها دورة رانكين (الممثلة فى شكل (٤-٢١ أ و ب) عندها.

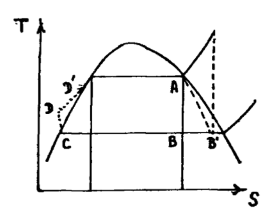


شكل (٤-٢٠)

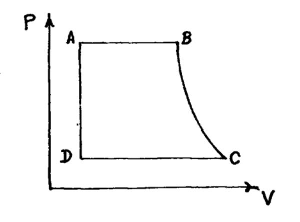
رسم توضيحى للأجزاء الاساسية المكونة للآلة البخارية التى تعمل فى اطار "دورة رانكين" .

شكل (٤-٢١)

(أ) منحنى (T, S) لدورة رانكين



منحنى (P, V) لدورة رانكين



حيث تُمثّل هذه البداية بالنقطة (A) على الرسم البيانى فى شكل (٤-٢١ (أ)). هذه النقطة تمثل تزويد الماء (الذى دخل الغلاية (قادما من المضخة))بالطاقـــة الحراريـــة (توربين(q_{ie})) والتى تحوله (١ كجم) الى بخار داخل الغلاية . ويمثل ايضـــا بـــالنقطه(A) نفسها لأن الحجم ثابت أيضا مادام البخار لم ينطلق بعد خارج الغلاية . فى هـــذه اللحظـــة وتبعا لظروف تشغيل الغلاية يكون البخار له صفات مميزة له فهو إمـــا أن يكـــون مبلـــلا بالماء أو بخار جاف مشبع أو بخار فائق التسخين وهناك "جداول البخار" التى تعطى لكـــل من هذه النوعيات قِيَم عدة دوال ديناميكية حرارية مثل (راجع صفحة ١٨٥):

- دالة الحجم النوعى ($\bar{v}$) اى حجم وحدة الكتلة (١ كجم) من المادة الفعالة .
- دالة الانثالبى النوعى (h) .
- دالة الانتروبيا النوعية (s) .
- دالة الطاقة الداخلية لوحدة الكتلة (u) .

وتُوضّح جداول البخار قيم هذه الدوال جميعا تحديدا لضغط معين ودرجة حـــرارة معينة .

وسوف نفترض الآن بالنسبة لدورة رانكين التى نتحدث عنها أن البخـــار جـــاف ومشبع.

والآن بانطلاق البخار من الغلاية يدخل التوربين حيث يحدث له تمدد قســـرى – معنى ذلك ان : توربين(q_{ie}) تساوى صفرا وأن :

$$(S_i)_{\text{توربين}} = (S_e)_{\text{توربين}}$$

وعلى ذلك بتطبيق القانون الاول للديناميكا الحرارية المعبر عنه بمعادلة (4-56) مع افتراض اهمال اى تغير فى طاقة حركة المادة الفعالة $(v^2/2)$ أو طاقة وضعها (gZ) بين نقطتى الدخول (i) والخروج (e) بالنسبة للتوربين (والمعتاد أن يُفترض هذا أيضا بالنسبة لمكثف البخار ومضخة الماء) نحصل على :

$$0 + (h_i)_{\text{توربين}} = (h_e)_{\text{توربين}} + (W_{ie})_{\text{توربين}} \qquad (4\text{-}57)$$

إذاً الشغل (بالنسبة لوحدة الكتلة من المادة الفعالة) الذى يبذله البخار (W_{ie}) داخل التوربين ويتم به تحريك رِيَشَهُ المعدنيه بِغَرض تشغيل مولد كهربى مثلا عبارة عن :

$$(W_{ie})_{\text{توربين}} = (h_i)_{\text{توربين}} - (h_e)_{\text{توربين}} \qquad (4\text{-}58)$$

وبخروج البخار من التوربين يُوجه الى المكثف ليتحول تماما الى ماء حيث تنطلق منه طاقة حرارية $(q_{ie})_{\text{المكثف}}$ – بالنسبة لوحدة الكتلة من المادة الفعالة) وبذلك تُعطينا المعادلة (4-56) مايلى (مع ملاحظة أن المادة الفعالة لايتم لها داخل المكثف بذل أى شغل) :

$$(q_{ie})_{\text{المكثف}} + (h_I)_{\text{المكثف}} = (h_e)_{\text{المكثف}} + (0) \qquad (4\text{-}59)$$

أى أن كمية الطاقة الحرارية المنطلقة من وحدة الكتلة (١ كجم) من المادة الفعالة داخل المكثف $((q_{ie})_{\text{المكثف}})$ عبارة عن :

$$(q_{ie})_{\text{المكثف}} = -[(h_i)_{\text{المكثف}} - (h_e)_{\text{المكثف}}] \qquad (4\text{-}60)$$

وبانطلاق ماء تكثف البخار من المكثف يتوجه الى المضخة "لِتضُخّه" ثانية الى الغلاية . اى انها تبذل شغل على المادة الفعالة ($(W_{ie})_{المضخة}$) – بالنسبة لوحدة الكتلة ١ كجم وعلى ذلك بتطبيق معادلة (4-56) نحصل على :

$$(0) + (h_i)_{المضخة} \quad = \quad (h_e)_{المضخة} + (W_{ie})_{المضخة}$$

إذاً الشغل المبذول ($(W_{ie})_{المضخة}$) على وحدة الكتلة من المادة الفعالة عَبْر المضخة :

$$(W_{ie})_{المضخة} \quad = \quad (h_i)_{المضخة} - (h_e)_{المضخة} \qquad (4\text{-}61)$$

من المعادلتين (4-58) و (4-61) نلاحظ إذاً أن محصلة الشغل ($(W)_{رانكين}$) المبذول بالنسبة لوحدة الكتلة من المادة الفعالة خلال دورة رانكين (كما حدث داخل المكثف.نلاحظ انه داخل الغلاية ليس هناك اى شغل لأخذه فى الاعتبار خلال الدورة) عبارة عن :

$$(W)_{رانكين} = (W_{ie})_{التوربين} + (W_{ie})_{المضخة}$$

$$= [(h_i)_{التوربين} - (h_e)_{التوربين}] + [(h_i)_{المضخة} - (h_e)_{المضخة}] \quad (4\text{-}62)$$

فى نفس الوقت نلاحظ أن القانون الاول للديناميكا الحرارية يعطينا مايلى بالنسبة لسريان المادة الفعالة عَبْر الغلاية (مولد البخار) :

$$(q_{ie})_{الغلاية} + (h_i)_{الغلاية} = (h_e)_{الغلاية} + (0)$$

أى أن الطاقة الحرارية التى تكتسبها وحدة الكتلة من المادة الفعالة اثناء تواجدها داخل الغلاية :

$$(q_{ie})_{\text{الغلاية}} = (h_e)_{\text{الغلاية}} - (h_i)_{\text{الغلاية}} \qquad (4\text{-}63)$$

وباستكمال دورة رانكين على هذا النحو نستطيع مباشرة من معادلتى (4-62) و (4-63) حساب كفاءتها ($(\eta)_{\text{رانكين}}$) من التعريف لكفاءة الدورة :

$$(\eta)_{\text{رانكين}} = \frac{\text{محصلة الشغل الذى تبذله المادة الفعالة خلال دورة كاملة}}{\text{كمية الطاقة الحرارية التى تستمدها المادة الفعالة أثناء تواجدها داخل الغلاية}} \qquad (4\text{-}64)$$

$$= (W)_{\text{رانكين}} / (q_{ie})_{\text{الغلاية}}$$

$$= \{[(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{التوربين}}] - [(h_e)_{\text{المضخة}} - (h_i)_{\text{المضخة}}]\} / \{(h_e)_{\text{الغلاية}} - (h_i)_{\text{الغلاية}}\}$$

وبما أن :

$$(h_e)_{\text{الغلاية}} = (h_i)_{\text{التوربين}} ,$$

$$(h_e)_{\text{المكثف}} = (h_i)_{\text{المضخة}} ,$$

$$(h_i)_{\text{الغلاية}} = (h_e)_{\text{المضخة}}$$

$$\therefore (\eta)_{\text{رانكين}} = \frac{[(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{التوربين}}] - [(h_e)_{\text{المضخة}} - (h_i)_{\text{المضخة}}]}{[(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{المكثف}}] - [(h_e)_{\text{المضخة}} - (h_i)_{\text{المضخة}}]} \qquad (4\text{-}65)$$

وعندما يكون الشغل المبذول بالمضخة صغير للغاية لدرجة اهماله تُختزل معادلـــة (4-65) لصورة التالية :

$$(\eta)_{\text{رانكين}} = \frac{(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{التوربين}}}{(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{المكثف}}} \qquad (4\text{-}66)$$

آلة الاحتراق الداخلـــــى :

حيث أن آلة الاحتراق الداخلى المستخدمة فى تسيير المَرْكبات هى نموذج شـــامل لتلك الآلة فسوف يكون المُلخص الذى نعرضه هنا خاص بهذا النموذج .

أى مَرْكبة تستخدم وقودا (بنزين أو مازوت) كمصدر طاقة لتسييرها تشتمل علـــى مايسمى بمجموعة الوقود بجانب بقية موتور المركبة وملحقاته من اســطوانات الاحــتراق الداخلى وجهاز الاشعال .. الخ.

ولكن مايهمنا هنا هو علاقة اساسيات الديناميكا الحرارية بتسيير المركبة . وتتمثـل هذه العلاقة فى نوعيتين من الدورات الحلقية الديناميكية الحرارية من أهمـــها دورة أُتّــو[١] ودوره ديزِل[٢] وفى كليهما يتم تحضير المادة الفعالة فى صورة خليط من الـــهواء الجــوى (المصفى من الأتربة وخلافه) وبخار الوقود – وذلك بنسبة تتفاوت تَبَــع ظروف تســيير المركبة مابين (١٦ الى ١) و (٢٠ – ١) من حيث الكتلة .

---

[١] Otto

[٢] Diesel

ويقوم بعملية الخلط هذه جهاز "خلط الوقود" أو "الكاربوريتور" الذى يعتمد أداؤه على تطبيق معادلة بيرْنُولى فى صورتها الخاصة بسريان الموائع إذْ يستخدم عَوّامه تطفو فوق سطح سائل الوقود متصلة بصمام يتم غلقه أو فتحه تبعا لمستوى هذا السطح. ومع فتح هذا الصمام وتعرّضه لتيار سريع من الهواء الجوى يتم تحويل سائل الوقود الى رَذَاذ سُرعان مايتحول الى بخار يختلط جيدا مع تيار الهواء المُوجه الى داخل اسطوانه الاحتراق عن طريق فتحه دخول الوقود. وهناك يتم اشتعاله بفعل شرارة كهربية فى توقيت محدد تتحكم فيه مجموعة تشغيل موتور المركبة .

والذى يهمنا بعد هذه اللمحة السريعة عن جهاز خلط الوقود هو هذا المخلوط نفسه كمادة فعالة يتم استخدامها مرة واحدة فى كل دورة ديناميكية حرارية :

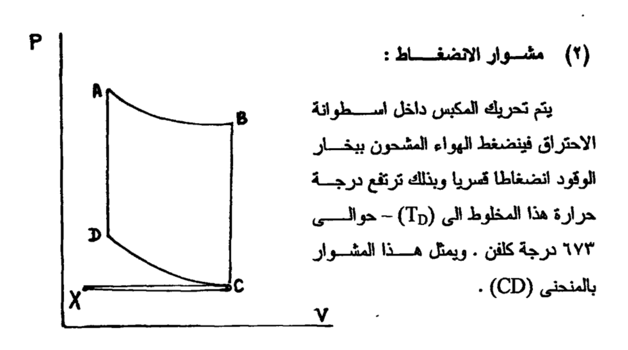
آلة الاحتراق الداخلى التى تعمل بدوره أُتّو :

قام بالتفكير فى هذه الدوره العالم بو دى روكا (١٨٦٢) ولم يتم محاولة تطبيقها عمليا إلا فى (١٨٧٦) بواسطة العالم أتو وهى موضحه بشكل (٤-٢٢) وتتكون من الخطوات التالية :

(١) مشوار الشحن بالوقود :

يُسحب من جهاز خلط الوقود كمية من مخلوط الهواء وبخار الوقود (نسبة المخلوط يتم التحكم فيها بما يحقق اكبر كفاءة ميكانيكيا واقتصاديا تبعا لظروف تشغيل المركبة بمعنى هل موتور السيارة يشتغل لِتوّه ولايزال باردا أَم يشتغل مع عدم تحرك عجلات المركبة أم يشتغل مع تحرك عجلات المركبة وهل هذه الحركة بسرعة بطيئة أو

متوسطة أو عالية .. الخ) خلال صمام ادخال الوقود فى اسطوانة الاحتراق مع ثبوت الضغط بما يقابل الضغط الجوى . هذا المشوار يمثل على منحنى (P, V) فى شكل (٤-٢٢) بالجزء (XC) إذ يتم غلق صمام ادخال الوقود عند نقطة (C) .



(٢) مشوار الانضغاط :

يتم تحريك المكبس داخل اسطوانة الاحتراق فينضغط الهواء المشحون ببخار الوقود انضغاطا قسريا وبذلك ترتفع درجة حرارة هذا المخلوط الى (T_D) – حوالى ٦٧٣ درجة كلفن . ويمثل هذا المشوار بالمنحنى (CD) .

دورة أتو

شكل (٤-٢٢)

(٣) عملية الاحتراق:

عند نهاية المشوار الخلفى (CD) للمكبس داخل اسطوانة الاحتراق تُمرّر شرارة كهربية فى المخلوط المنضغط ويتم احتراق بخار الوقود مع ثبوت الحجم فترتفع درجة حرارة مخلوط الغازات الناتجة . مُكتسبا بذلك كمية من الطاقة الحرارية (q_1) تؤدى الى زيادة درجة حرارته من (T_D) الى (T_A) وكذلك زيادة ضغطه الى مايقابل (A) :

$$q_1 = (1) \cdot (C_v) \cdot (T_A - T_D) \qquad (4\text{-}47)$$

(أحيانا تصل (T_A) الى حوالى ٢٠٧٣ درجة كلفن) .

(٤) مشوار تمدد غازات الاحتراق :

فى هذه الخطوة يتم تمدد الهواء المشتمل على نواتج الاحتراق تمددا قسريا ويندفع المكبس فى الاتجاه العكسى الى ما يقابل النقطة (B) فى شكل (٤-٢٢) . وعند هذه اللحظة يتم فتح صمام خروج عوادم الاحتراق .

(٥) مشوار انفجار غازات الاحتراق :

بمجرد فتح صمام خروج عوادم الاحتراق تنطلق تلك الغازات الى الهواء الخارجى فينخفض الضغط داخل الاسطوانة بما يقابل النقطة (C) وعندها يكون معظم المادة الفعالة قد هربت الى الهواء الخارجى ومعها تقذف كمية من الطاقة الحرارية (q_2) مع ثبوت الحجم لتنخفض درجة الحرارة من (T_B) الى (T_C) :

$$q_2 = (1) . (C_v) . (T_C - T_B) \qquad (4\text{-}68)$$

أخيرا يتم التخلص تماما من جميع غازات العوادم وهو الممثل بالجزء (CX) فى شكل (٤-٢٢).

ثم تبدأ دورة جديدة بشحن الاسطوانة بمخلوط جديد من الهواء وبخار الوقود . وتستغرق الدورة الواحدة بهذا الاسلوب حوالى ٠,٠١٥ ثانية (من المهم أن يكون زمن احتراق الوقود داخل الاسطوانة اصغر من زمن مشوار تحرك المكبس) .

والآن من تعريف الكفاءة الحرارية لدورة أتو نجد أن :

$$(\eta)_{\text{أتو}} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{(T_B - T_C)}{(T_A - T_D)} \qquad (4\text{-}69)$$

وذلك بالتعويض عن (q_1) من معادلة (4-67) وعن (q_2) من معادلة (4-68) . وبمـــا ان العمليتين من ((C) الى (D)) ومن ((A) الى (B)) قسريتين إذاً :

$$\frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} = r_V^{\gamma-1}$$

حيث r_V تسمى نسبة الانضغاط .

كذلك :

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = r_V^{\gamma-1}$$

لأن فى دوره أتو (V_B/V_A) تساوى (V_C/V_D) – راجع شكل (٤-٢٢)

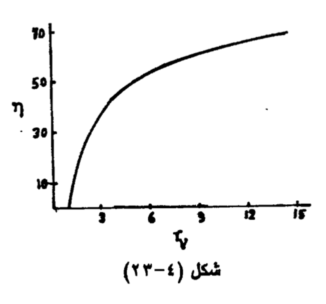
$$\therefore (T_D/T_C) = (T_A/T_B)$$

$$T_A = T_B \cdot r_V^{\gamma-1} \quad , \quad T_D = T_C \cdot r_V^{\gamma-1}$$

$$(\eta)_{\text{أتو}} = 1 - \frac{(T_B - T_C)}{(T_B r_V^{\gamma-1} - T_C r_V^{\gamma-1})}$$

$$(\eta)_{\text{أتو}} = 1 - \frac{1}{r_V^{\gamma-1}} \qquad (4-70)$$

ويتضح من هذه النتيجة ان الكفـــاءة الحرارية لدورة أتو تعتمد فقط على نســـبة الانضغاط (r_v) كما هو موضح فى شـــكل (٤-٢٣) على اعتبـــار γ = ١,٤ للمـــادة الفعالة .



شكل (٤-٢٣)

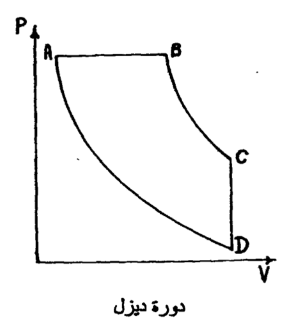
تغير η بتغير r_v فى دورة أتو

آلة الاحتراق الداخلى التى تعمل بدورة ديزل :

فى دورة أتو يلاحظ ان كفاءتها الحرارية منخفضة نسبيا نظـــرا لاســـتحالة رفـــع درجة حرارة مخلوط الهواء وبخار الوقود أثناء عملية الانضغاط القسرى الى مستوى عال والذى يؤدى بالتالى للاشتعال الذاتى لبخار الوقود .

هذه الصعوبة يتم حلها بنوعية أخرى من الدورات تسمى دورة ديزل نسبة للعـــالم ديزل الذى قدمها فى (١٨٩٢) – ولو ان الآلات الحرارية المسماه بهذا الاسم فـــى وقتنـــا الحاضر تعمل باسلوب مخالف لدرجة كبيرة – مما ينتج عنه زيادة كبـــيرة عـــن الكفـــاءة الحرارية للآلة .

ففى دورة ديزل يتم ادخال هواءا خالصا فى اسطوانة الاحتراق تحت الضغط الجوى ثم يتبع ذلك انضغاطه قسريا الى اقصى ضغط يسمح به فى الاسطوانة وعندئذ يفتح صمام ادخال الوقود حيث يدفع على وجه السرعة القصوى بكمية محددة من سائل الوقود (فى المعتاد زيت البترول الثقيل) فتشتعل تلقائيا يصاحب ذلك زيادة فى الحجم نتيجة تحرك المكبس وذلك بمعدل يضمن ثبوت الضغط . اى ان عملية التسخين فى دورة ديزل تتم مع ثبوت الضغط خلافا لدوره أتو التى يتم التسخين فيها مع ثبوت الحجم بينما يتم التسخين فى دورة كارنو مع ثبوت درجة الحرارة .



دورة ديزل

شكل (٤-٢٤)

وفى شكل (٤-٢٤) موضح الخطوات فى دورة ديزل التى اشرنا الى الجزء الاكبر منها وملخصها كالتالى :

- الخطوة من (D) الى (A) انضغاط قسرى .

- الخطوة من (A) الى (B) تسخين مع ثبوت الضغط حيث تكتسب المادة الفعالة كمية من الطاقة الحرارية (q_1) :

$$q_1 = (1) \, . \, C_p \, . \, (T_B - T_A) \qquad (4\text{-}71)$$

- الخطوة من (B) الى (C) تمدد قسرى .

• الخطوة من (C) الى (D) تبريد مع ثبوت الحجم حيث تقذف المادة الفعالة كميـــة من الطاقة الحرارية (q_2) عبارة عن :

$$q_2 = (1) . (C_v) . (T_C - T_D) \qquad (4\text{-}72)$$

وعلى ذلك فإن الكفاءة الحرارية لدورة ديزل عبارة عن :

$$(\eta)_{\text{ديزل}} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

$$= 1 - \frac{C_v(T_C - T_D)}{C_p(T_B - T_A)}$$

$$= 1 - \frac{(\frac{V_B}{V_A})^{\gamma} - 1}{\gamma . (\frac{V_B}{V_A} - 1) . (\frac{V_D}{V_A})^{\gamma - 1}} \qquad (4 - 73)$$

عينة من جداول البخار

بار	كلفن	م³/كجم		كيلو جول / كجم			كيلو جول / (كجم.كلفن)			كيلو جول / كجم	
الضغط	درجة الحرارة	الحجم النوعى		الانثالابى			الانتروبيا			الطاقة الداخلية	
P	T	V_f	V_g	h_f	h_{fg}	h_g	S_f	S_{fg}	S_g	u_f	u_g
0.069	312.1	0.001	20.8	162.1	2410	2573	0.555	7.73	8.28	144.9	2428
0.14	325.6	0.001	10.86	218.6	2377	2596	0.733	7.31	8.04	218.4	2447
0.21	334.2	0.001	7.42	254.5	2356	2610	0.848	6.81	7.89	254.5	2458
1.01	373.3	0.001	1.67	418.7	2256	2675	1.306	6.03	7.37	419	2505
1.38	382	.0011	1.30	456	2233	2689	1.407	5.82	7.24	456	2505
1.72	389	.0011	1.02	484	2214	2701	1.478	5.69	7.16	484	2524
8.96	448	.0011	0.216	741.5	2031	2772	2.09	4.53	6.62	741	2577
9.65	452	.0011	.0201	755.5	2019	2775	2.08	4.47	6.55	759	2580
10.3	454	.0011	0.188	76.87	2009	2777	2.15	4.42	6.57	770	2582
17.7	627	.0018	.4082	1699	839	2838	3.38	1.34	5.15	1645	2396
207	642	.0022	.0054	1847	507	2373	4.07	0.779	4.86	1682	2261
221	647	0.003	.0031	2099.7	0	2100	4.43	0	4.44	2028	2031

ملخص لمعانى الرموز المختلفة الموجودة فى جداول البخار

P = ضغط البخار المشبع — T = درجة الحرارة

V_f = حجم واحد كجم ماء — V_g = حجم واحد كجم بخار مشبع

h_f = انثالابى واحد كجحم ماء — h_g = انثالابى واحد كجم بخار مشبع

h_{fg} = الفرق بينهما

S_f = انتروبيا واحد كجم ماء — S_g = انتروبيا واحد كجم بخار مشبع

S_{fg} = الفرق بينهما

u_f = الطاقة الداخلية لواحد كجم ماء

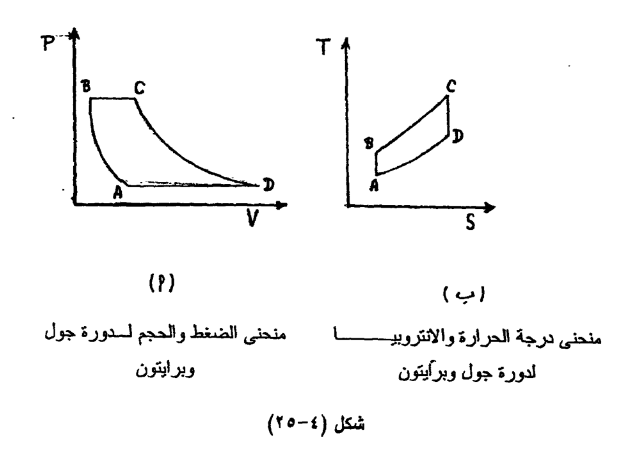
u_g = الطاقة الداخلية لواحد كجم بخار مشبع

عينة من جداول البخار الفائق التسخين

درجة حرارة البخار		523 °K	573 °K	623 °K	673 °K	793 °K	773 °K	873 °K
عند ضغط ٢٠ بـــار علما بـــأن درجـــــة حـــرارة البخـــار المشـــبع ٤٨٥	V	0.115	0.1255	0.1386	0.1511	0.1634	0.1756	0.1995
	u	2681	2774	2861	2946	3034	3116	3291
	h	2904	3025	3138	3248	3357	3467	3690
	S	6.547	6.768	6.957	7.126	7.283	7.431	7.701

آلة التوربين الغـــــازى :

فى اسلوب مبسط هذه الآلة عبارة عن آلة احتراق داخلى مـــن النـــوع الـــدوّار . وتتكون أساسا من ضاغط للهواء بالاضافة الى غرفة احتراق وتوربين . ويتلخص عملـــها فى ان كمية من الهواء تُضغط ثم تُوجه الى غرفة الاحتراق التـــى يخفط فيـــها الوقـــود فيحترق مخلوط الوقود والهواء مع ثبوت الضغط . ثم يحدث تمدد لنواتج الاحتراق وهـذه توجه الى التوربين لتشغيل عجلته الدوارة . ثم بعد ذلك تنطلق نواتج الاحتراق الى الـــهواء الخارجى .



(أ)

منحنى الضغط والحجم لـدورة جول وبرايتون

(ب)

منحنى درجة الحرارة والانتروبيـــــا لدورة جول وبرآيتون

شكل (٤-٢٥)

وتشتغل هذه الآلة على اساس دورة جول وبرايتون [1] وهى تتمثل فـــى العمليــات المتتابعة التالية :

- العملية من (A) الى (B) هى انضغاط قسرى للمادة الفعالة ينتج عنه ارتفاع فـــى ضغطها (موضح فى (أ) من الشكل) ودرجة الحرارة (موضح فـــى (ب) مــن نفـس الشكل (٤-٢٥)).

- العملية من (B) الى (C) وفيها تكتسب المادة الفعالة كمية من الطاقـــة الحراريــة (Q_1) – مع ثبوت الضغط – عبارة عن :

---

[1] Joule & Bryton

$$Q_1 = n \cdot C_p \cdot (T_C - T_B) \qquad (4\text{-}74)$$

- العملية من (C) الى (D) عبارة عن تمدد قسرى للمادة الفعالة تنخفـــض نتيجتــه درجة حرارتها وضغطها .

- العملية من (D) الى (A) تقوم فيها المادة الفعالة بقذف كمية من الطاقة الحراريـــة (Q_2) – مع ثبوت الضغط أيضا :

$$Q_2 = n \cdot C_p \cdot (T_D - T_A) \qquad (4\text{-}75)$$

إذاً الكفاءة الحرارية لدورة برايتون عبارة عن :

$$(\eta)_{\text{برايتون}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)}$$

$$= 1 - \frac{T_A}{T_B} \cdot \frac{(\frac{T_D}{T_A} - 1)}{(\frac{T_A}{T_B} - 1)} \qquad (4-76)$$

ولكن بالنسبة للعمليتين القسريتين للانضغاط والتمدد فإن :

$$\frac{T_B}{T_A} = (\frac{P_B}{P_A})^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} = (\frac{P_C}{P_D})^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} = \frac{T_C}{T_D}$$

$$\therefore \frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_A} \qquad (4-77)$$

وهذه النتيجة تجعل معادلة (4-76) تختزل الى :

$$(\eta)_{\text{برايتون}} = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}} \qquad (4-78)$$

مثـــــال (٤-١٥):

آلة بخارية الضغط داخل مولد البخار الخاص بها يساوى ١٧,٧ بار بينما الضغـط داخل المكثف يساوى ٠,٠٦٩ بار . احسب (مستخدما الجدول بصفحة (١٨٥) كلا من :

أ - كفاءة الدورة (η) .

ب - نسبة الشغل (W_r) .

جـ - الاستهلاك النوعى للبخار (S.S.C.) [١]

وذلك على فرض أن :

(١) الآلة المعطاه تعمل بدورة كارنو والتى تستخدم بخار به نسبة جفـــاف (x) عنـد دخوله التوربين .

(٢) الآلة المعطاه تعمل باسلوب دورة رانكين مستخدمة بخار مشبع وجاف عند دخولـه التوربين .

---

[١] Specific Steam Consumption

الحـــــل : (١) على فرض ان الآلة البخارية المعطاه تشتغل باسلوب دورة كارنو :

أ – نعلم ان كفاءة دورة كارنو عبارة عن $(\eta)_{\text{كارنو}} = (T_1 - T_2)/T_1$) حيث درجـــة الحرارة (T_1) هى درجة حرارة البخار المشبع الذى يقابل قيمة الضـــغــط ١٧,٧ بار بجداول البخار (والموضح عينة منها بصفحة (١٨٥). أى أن (T_1) تســـاوى ٦٢٧ درجة كلفن . بينما درجة الحرارة (T_2) هى درجة حرارة البخـــار المشـــبع الذى يقابل قيمـه الضغط ٠,٠٦٩ بار أى أن (T_2) تساوى ٣١٢ درجة كلفن .

$$\therefore\ (\eta)_{\text{كارنو}} = (627 - 312)/627 = 0.502\ (50.2\%)$$

ومن الجداول أيضا نجد أن فرق الانثالابى (h_{fg}) المقابلة للضغط ١٧,٧ بار عبارة عن :

$$h_{fg} = 839 \qquad \text{kJ/kg}$$

ولكن هذا الفرق عبارة عن :

$$(h_{fg}) = (h_{\text{بخار}})_{\text{عند ضغط ١٧,٧ بار}} - (h_{\text{ماء}})_{\text{عند ضغط ١٧,٧ بار}}$$

$$= ((h_g) - (h_f))_{\text{عند ضغط ١٧,٧ بار}}$$

$$= (h_e)_{\text{الغلاية}} - (h_i)_{\text{الغلاية}}$$

$$= (h_1)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{المضخة}}$$

تبعا لما درسناه فى صفحة (١٧٦).

إذا من تعريف الكفاءة نجد ان :

$$\eta = W/(q_{ie})_{\text{الغلاية}} = W/839 = 0.502$$

$$\therefore W = 421.2 \quad kJ/kg$$

ويمثل هذا الشغل الفعلى المحصل بالتوربين .

وعلينا الآن ايجاد الشغل الشامل المقابل لتمدد البخار فى التوربين . ولتحقيق ذلك فانه من الضرورى معرفة الانثالابى التوربين(h_e) وهى مساوية للانثالابى المكثف(h_i) . وهذه نستطيع ايجادها بمساعدة جداول البخار كما يلى بفرض ان (x) تمثل نسبة الجفاف فى البخار فى التوربين والتى تعرف بالعلاقة :

$$(S_g)_{\text{التوربين}} = (S_f)_{\text{التوربين}} + x \, . \, (S_{fg})_{\text{التوربين}}$$

$$\therefore 5.15 = 0.555 + (x_e)_{\text{التوربين}} \, . \, (7.73)$$

وذلك تبعا للقيم الموضحة فى الجدول الموضح بصفحة (١٨٥) .

$\therefore (x_e)_{\text{التوربين}}$ = نسبة الجفاف فى البخار عند خروجه من التوربين

$$= (5.15 - 0.555) / 7.73 = 0.594$$

علاوة على ذلك لدينا العلاقة التالية بالنسبة لقيم الانثالابى المقابلة للضغط فى المكثف حيث نتذكر ان القيم المقابلة لنقطة الخروج من التوربين هى نفسها القيم المقابلة لنقطة دخول المكثف :

$$\therefore (h_e)_{\text{التوربين}} = ((h_f)_e)_{\text{التوربين}} + ((x_e) \, . \, (h_{fg})_e)_{\text{التوربين}}$$

$$= (162.1) + (0.594).(2410) = 1594 \; kJ/kg$$

$\therefore\ (W_{ie})_{التوربين} = (h_i)_{التوربين} - (h_e)_{التوربين}$

$= (2838) - (1594) = 1244 \quad kJ/kg$

الشغل الشامل المقابل لتمدد البخار فى التوربين =

إذا نسبة الشغل (W_r) على اساس عمل الآلة البخارية بدورة كارنو :

$(W_r)_{التوربين} = 421.9 / 1244 = 0.339$

وأخيرا الاستهلاك النوعى للبخار فى هذه الحالة $(S.S.C.)_{كارنو}$ عبارة عن :

$(S.S.C.)_{كارنو} = 3600 / 421.9 = 8.53 \quad kg/kWh$

والآن نجرى الحسابات على فرض أن الآلة البخارية تعمل بدورة رانكين .

(ب) تبعا لما وجدناه فى (أ) أعلاه

$(h_i)_{التوربين} = 2838 \quad kJ/kg$

$(h_e)_{التوربين} = 1594 \quad kJ/kg$

بينما الانثالابى للماء المقابلة لضغط ٠,٠٦٩ بار تساوى

$(h_e)_{المكثف} = (h_i)_{المضخة} = 162.1 \quad kJ/kg$

وحيث أن الحجم النوعى للماء (V_f) عنـد ضغـط ٠,٠٦٩ بار يسـاوى ٠,٠٠١ م٣/كجم. إذا الشغل المبذول عبر المضخة $(W_{ie})_{المضخة}$ يساوى

$$(W_{ie})_{\text{المضخة}} = (0.001) . (17.7 - 0.069) . (10^5/10^3)$$

$$= 1.763 \quad kJ/kg$$

ولكن :

$$(W_{ie})_{\text{التوربين}} = 2838 - 1594 = 1244 \quad kJ/kg$$

$$\therefore (\eta)_{\text{رانكين}} = [(W_{ie})_{\text{التوربين}} - (W_{ie})_{\text{المضخة}}] / \{[(h_i)_{\text{التوربين}} - (h_e)_{\text{المكثف}}] - (W_{ie})_{\text{المضخة}}\}$$

$$= [1244 - 1.763] / [(238 - 162.1) - 1.763]$$

بينما نسبة الشغل لدورة رانكين :

$$(W_r)_{\text{رانكين}} = (1244 - 1.763)/1244 = 0.9986$$

والاستهلاك النوعى للبخار :

$$(S.S.C.)_{\text{رانكين}} = 3600/(1244 - 1.763) = 2.9 \quad kg/kWh$$

مثـــــال (٤-١٧):

آلة احتراق داخلى تشتغل بإسلوب دورة أتو وتتميز بنسبة انضغاط (r_v) تساوى ٨ ودرجة حرارة عند بداية عملية الانضغاط ٣١٠ درجة كلفن وضغط واحد بار . كما تتميز بأن أقصى درجة حرارة يتم الوصول اليها خلالها تساوى ١٥٠٠ درجة كلفن . احسب :

أ - كمية الطاقة الحرارية التى يكتسبها واحد كجم من المادة الفعالة نتيجـــة احـتراق الوقود .

ب – الشغل الناتج المقابل لواحد كجم من المادة الفعالة .

جـ– الكفاءة الحرارية .

الحـــــل :

أ – من معادلة (4-70) لدينا (راجع شكل ٤–٢٢) :

$$T_B/T_A = (V_A/V_B)^{\gamma-1} = (8)^{0.4} = 2/3$$

$$\therefore T_B = (310) . (2.3) = 713\ ^oK$$

$$, \quad T_D/T_C = (V_C/V_D)^{\gamma-1} = 2.3 ,$$

$$\therefore T_D = 652.2\ ^oK$$

$$\therefore q_1 = (0.72) . (1500 - 713) = 566.6 \quad kJ/kg$$

ب – $W = q_1 - q_2$

حيث

$$q_2 = (0.72) . (652.2 - 310) = 246.4\ kJ/kg$$

جـ– الكفاءة الحرارية لدورة أتـــــو :

$$(\eta)_{\text{الحرارية}\ \text{أتو}} = W/q_1 = 246.4/566.6 = 56.5\ \%$$

مثـــــال (٤–١٨):

آلة احتراق داخلى تشتغل على اساس دورة ديزل تحت الظروف التالية :

درجة حرارة دخول الهواء الى اسطوانة الاحتراق الداخلى = ٢٩٠ درجة كلفن

ضغط الهواء عند دخوله اسطوانة الاحتراق = ١,٠٠ بار = ١٠° باسكال

نسبة الانضغاط (فى الشكل هذه تعنى V_D/V_A) = ١٤ الى ١

درجة الحرارة القصوى التى تصل اليها المادة الفعالة اثناء الدورة = ١٤٣٠ درجة كلفن.

احسب الكفاءة الحرارية لهذه الآلة .

الحـــــل:

$$T_A/T_D = (V_D/V_A)^{\gamma-1} = (14)^{0.4}$$

$$= 2.87$$

$$\therefore T_A = (2.87) . (290) = 832 \ ^{o}K$$

وعند ثبوت الضغط بين (A), (B) .

$$T_B / T_A = 1430 / 832 = 1.719$$

$$V_C/V_B = V_C/V_A \ . \ V_A/V_B = V_D/V_A \ . \ V_A \ . \ V_B$$

$$= (14) . (1/1.719) = 8.14$$

$$\therefore T_B/T_C = (V_C/V_B)^{\gamma-1} = (8.14)^{0.4} = 2.29$$

$$\therefore T_C = 14320 / 2.29 = 624.5 \ ^{o}K$$

$$\therefore q_1 = C_p . (T_B - T_A)$$

$$= (1.005) . (1430 - 832) = 601 \ kJ/kg$$

$$, \quad q_2 = C_v . (T_C - T_D)$$

$$= (0.718) . (624.5 - 290) = 240.2 \text{ kJ/kg}$$

$$\therefore (\eta)_{\text{ديزل}} = (q_1 - q_2) / q_1 = (601 - 240.2) / 601$$

$$= 60.03 \%$$

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب الخامس

معادلات ماكسويل للديناميكا الحرارية
وبعض التطبيقات

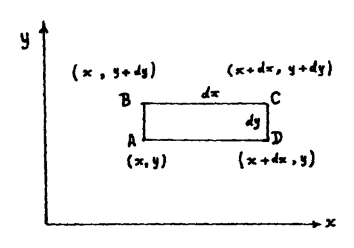
Maxwell Thermodynamic Equations
And Few Applications

سبق ان أشير الى ان علم الديناميكا الحرارية يختص بمناقشة الحالة الديناميكية الحرارية لمجموعة ما والمتغيرات التى تتعرض لها عندما تنتقل من حالة الى أخرى . ولاتمام هذا الغرض يلزم التعرف على بضعة كميات مختلفة بغرض تحديد حالة معينة مثال الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة (T) والانتروبيا (S) والطاقة الداخلية (U) .

سبق أيضا ان رأينا أن التغير فى بعض الكميات الديناميكية الحرارية الذى يصحب انتقال مجموعة ما من حالة الى أخرى يعتمد على المسار الذى يربط بين الحالتين بينما بعض الكميات الأخرى لايعتمد التغير الحادث فيها على مثل هذه المسارات ولكن يعتمد فقط على كنه هاتين الحالتين . وفيما يلى نبدأ بتوضيح كيفية التمييز بين هذه الكميات .

شرط التفاضلية المضبوطة :

لنفرض ان هناك علاقة رياضية تربط بين ثلاث متغيرات (z, y, x) بحيث أن (z) دالة للمتغيرين (y, x) أى أن : ((z = f(x, y)) فإذا كانت (z) لها قيمة مفردة كدالة لهما فهذا يعنى انه يتم تحديدها بمعرفة قِيمَيْهما عند لحظة ما . فى هذه الحالة يقال أن dz تفاضلية كاملة أو تفاضلية مضبوطة . وموضح ذلك فى الشكل التالى حيث نلاحظ ان عند الانتقال من نقط (A) الى أخرى (C) على المنحنى بين (x) ,(y) فإن قيمة (z) لاتعتمد على المسار الفعلى الذى اتخذ للوصول الى (C) بداية من (A) معنى ذلك ان (z) اذا اتُخِذت حول دورة كاملة الى (A) مرة ثانية فإن التكاملية الحلقية تساوى صفرا . ولنفرض ان قيمة الدالة عند النقطة (A) هى (z) وبالانتقال الى (B) ثم الى (C) فإن :



توضيح شرط التفاضلية المضبوطة

شكل (٥-١)

قيمتها عند النقطة B

$$[z + (\partial z / \partial y)\, dy]$$

وقيمتها عند النقطة C

$$[z + (\partial z/\partial y)\, dy] + [{}^{\partial}/_{\partial x}\, (z + (\partial z/\partial y)\, dy)\, dx]$$

$$= [z + (\partial z/\partial y)\, dy + (\partial z/\partial x)\, dx + (\partial^2 z/\partial x \partial y)\, dy\, dx] \quad (5\text{-}1)$$

بينما اذا تحركنا من (A) الى (D) ثم الى (C) فإن قيمة الدالة نفسها عند D

$$[z + (\partial z/\partial x)\, dx]$$

وقيمتها عند C :

$$[z + (\partial z/\partial x)\, dx] + \partial/_{\partial y}\, [z + (\partial z/\partial x)\, dx]\, dy$$

$$= [z + (\partial z/\partial x)\, dx + (\partial z/\partial y)\, dy + (\partial^2 z/\partial y \partial x)\, dx\, dy \quad (5\text{-}2)$$

واذا كانت (dz) تفاضلية كاملة فمعنى ذلك يجب ان تكون الدالة عند (C) لها قيمة واحدة بصرف النظر عن اى المسارين تم استخدامه للوصول من نقطة البداية الى نقطـــة النهاية . أى أن الجانب ألايمن لمعادلة (5-1) يجب أن يساوى نظيره فى معادلة (5-2) :

$$\therefore\ (\partial^2 z/\partial x \partial y) = (\partial^2/\partial y \partial z) \qquad (5\text{-}3)$$

وتعتبر معادلة (5-3) شرط التفاضلية المضبوط لدالة مـــا . ومعنـــاه ان عمليـــة التفاضل بالنسبة للمتغيرين يمكن اجرائها بأى ترتيب دون تغيير فى النتيجة النهائية .

بعد ذلك نأتى الى نظرية أخرى تنص على ان اذا كانت كل من (z, Y, X) دالـــة للمتغيرين (y, x) فإن المعادلة :

$$dz = X\, dx + Y\, dy \qquad (5\text{-}4)$$

تستوجب أن :

$$(\partial X/\partial y)_x = (\partial Y/\partial x)_y \qquad (5\text{-}5)$$

ويتضح ذلك كما يلى :

بما أن (z) دالة للمتغيرين (y, x) بمعنى أن : $z = f(x, y)$

$$\therefore\ dz = (\partial f/\partial x)_y\, dx + (\partial f/\partial y)_x\, dy \qquad (5\text{-}6)$$

بمقارنة معادلتى (5-4), (5-6) :

$$\therefore\ X = (\partial f/\partial x)_y \quad , \quad Y = (\partial f/\partial y)_x$$

$$\therefore\ (\partial X/\partial y)_x = (\partial^2 f/\partial y\partial x) = (\partial^2/\partial x\partial y) = (\partial Y/\partial x)_y$$

وتعتبر النتيجتان الموضحتان فى معادلتى (5-3) ,(5-5) – على اسـ 'س تحقيـق معادلة (5-4) من العلاقات الهامة فى مجال الديناميكا الحرارية . ويضاف لــــهما نتيجــة أخرى لها نفس مستوى الاهمية تتلخص فى انه اذا كان ثلاث متغيرات (z, y, x) تربطـها علاقة ما تتمثل فى دالة أخرى (F) فإن :

$$(\partial x/\partial y)_F \,.\, (\partial y/\partial z)_F \,.\, (\partial z/\partial x)_F = 1 \qquad (5\text{-}7)$$

ونستدل عليها كما يلى :

لنفرض أن كمية ما (F) كدالة لمتغيرات ثلاث (z, y, x) وانه توجد علاقــة مــا تربط بين هذه الثلاث متغيرات . إذا اى واحد من (x), (y), (z) يمكن اعتباره دالة لكــل من (F) وأى واحد من الآخرين من (x), (y), (z) .

فعلى سبيل المثال اذا اعتبرنا أن (x) دالة لكل من (F), (y) فهذا يعنى :

$$dx = (\partial x/\partial F)_y\, dF + (\partial x/\partial y)_F\, dy \qquad (5\text{-}8)$$

بينما باعتبار (y) دالة لكل من (F), (z) فإن :

$$dy = (\partial y/\partial F)_z\, dF + (\partial y/\partial z)_F\, dz \qquad (5\text{-}9)$$

وبالتعويض عن (dy) من معادلة (5-9) فى معادلة (5-8) :

$$\therefore\ dx = (\partial x/\partial F)_y\, dF + (\partial x/\partial y)_F\, [(\partial y/\partial F)_z\, dF + (\partial y/\partial z)_F\, dz]$$

$$= [(\partial x/\partial F)_y + (\partial y/\partial F)_F]\, df + [(\partial y/\partial z)_F\, (\partial x/\partial y)_F\, dz \qquad (5\text{-}10)$$

ولكن بما ان (x) تعتبر ايضا دالة لكل من (F), (z) :

$$\therefore\ dx = (\partial x/\partial F)_z\, dF + (\partial x/\partial z)_F\, dz \qquad (5\text{-}11)$$

$$\therefore\ (\partial x/\partial y)_F\,(\partial y/\partial z)_F\ =\ (\partial x/\partial z)_F$$

$$\therefore\ (\partial x/\partial y)_F\,(\partial y/\partial z)_F\,(\partial z/\partial x)\ =\ 1 \qquad (5\text{-}12)$$

ولنحاول الآن الاستفادة من هذه النتـــائج (معـــادلات (5-3), (5-5), (5-12)) بالنسبة للدوال الديناميكية الحرارية .

هذه الدوال بعضها تكرر ذكره فى الابواب السابقة ومع ذلك ســـنعيد ذكـــره هنـــا بشرط ان يتصف بخاصية " الدالة المضبوطة " (معادلة (5-3)) .

مثـــــال (٥-١):

اثبت ان للغاز المثالى فان الحجم والضغط ودرجة الحرارة يمثل كل منـــــها دالـــة مضبوطة .

الحـــــل :

$$PV \quad = \quad n\,RT$$

$$\therefore\ \partial T/\partial P = V/nR \quad , \qquad \partial/\partial V\,(\partial T/\partial P) = (\partial^2 T/\partial V\partial P) = 1/nR$$

$$,\ \ \partial T/\partial V = P/nR \quad , \qquad \partial/\partial P\,(\partial T/\partial V) = (\partial^2/\partial P\partial V) \ = 1/nR$$

ويتضح من ذلك أن (T) دالة مضبوطة .

وبنفس الاسلوب يتبين ان الحجم والضغط لهما نفس الخاصية .

والدوال الديناميكية الحرارية المتصفة كل منها بهذه الخاصية علاوة على:

(١) درجة الحرارة (٢) الحجم (٣) الضغط ويربطها $PV = nRT$ هى:

(٤) **الطاقة الداخلية (U) :**

يتضح مفهومها وفى ابسط الصور من القانون الاول للديناميكا الحرارية :

$$dU = dQ - dW = TdS - PdV \qquad (5\text{-}13)$$

(٥) **دالة ضابطة التغير (الانتروبيا (S)) :**

وهذه ايضا يتضح مفهومها مباشرة وفى ابسط الصور من القانون الثانى :

$$dS = dQ/T \qquad (5\text{-}14)$$

(٦) **دالة الانثالبى (H) :**

وهى تعرف كما اشرنا فى صفحة (١٦٨) بالمعادلة :

$$H = U + PV \qquad (5\text{-}15)$$

وهذه الدالة ذات اهمية خاصة فى مجال الكيمياء والكيمياء الهندسية والصناعة علاوة على أهميتها فى فيزياء الديناميكا الحرارية . ومعادلة (5-15) تؤدى مباشرة الى :

$$dH = dU + (PdV + VdP) = (dU + PdV) + VdP$$

$$\therefore\ dH = T\,dS + V\,dP \qquad (5\text{-}16)$$

وفى معظم تجارب " السعة الحرارية " يتم الحصول على النتائج الخاصة بها مع ثبوت الضغط $(dP = 0)$ ولهذا السبب تسمى الانثالبى بالمحتوى الحرارى $(dH = T\,dS = dQ)_P$.

(٧) دالة الطاقة الحرة لهلمهولتز[١] (F) :

كما اسماها ماكسويل " الطاقة المتاحة " او دالة الجهد الديناميكى الحرارى مع ثبوت الحجم . وتعرف من المعادلة :

$$F = U - TS \qquad (5\text{-}17)$$

$$\therefore\ dF = -S\,dT - P\,dV \qquad (5\text{-}18)$$

وهذه الصورة التفاضلية توضح لنا ان اثناء التغير الديناميكى الحرارى المصحوب بثبوت درجة الحرارة فان دالة هلمهولتز تمثل الطاقة المتاحة فى هذه الحالة لبذل شغل لهذا يمكن القول إذا انها تقابل طاقة الوضع " mgh " لمجموعة ميكانيكية يمكن ان تستخدم فى التحرك بتحويلها كطاقة متاحة الى طاقة حركة .

من ناحية أخرى فان نفس المعادلة (5-18) يتضح منها انه فى حالة ثبوت الحجم فإن

$$(\partial F/\partial T) = -S \qquad (5\text{-}19)$$

أى أن الانتروبيا هى معدل تغير الطاقة الحرة لهلمهولتز بالنسبة لتغير درجة الحرارة مع ثبوت الحجم . وبالتعويض من معادلة (5-19) فى معادلة (5-18) نحصل على التعبير التالى للطاقة الداخلية :

$$U = F - T\,(\partial F/\partial T)_V \qquad (5\text{-}20)$$

---

[١] Helmholtz

وهذه الصورة تعرف باسم معادلة " طومسون – هلمـــهولتز – جيـــبز " وترجـــع اهميتها الى انها لاتستخدم الحسابات الخاصة بالانتروبيا التى فى بعض الاحيـــــان تكون صعبة الى حد ما .

(٨) دالة الطاقة الحرة لجيبز[١] (G) :

أو دالة الجهد للتغير الديناميكى الحرارى مع ثبوت الضغط . وهى تعـــرف مـــن المعادلة :

$$G = U - TS + PV = H - TS \qquad (5\text{-}21)$$

$$\therefore\ dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$\therefore\ dG = -\ SdT + VdP \qquad (5\text{-}22)$$

بعد هذه التعريفات الموجزة للدوال الديناميكية الحرارية الثمانية نبدأ فـــى اشـــتقاق معادلات ماكسويل وعلاقات ماكسويل هذه عبارة عن اربعة معادلات تفاضلية وهى تربـــط اربعة من الدوال : الحجم (V) والضغط (P) والانتروبيا (S) ودرجة الحرارة (T) ويتـم التوصل الى أى منها تبعا لاختيار اثنين من تلك الدوال الاربعـــة واعتبارهمـــا متغـــيرين متغيرين مستقلين بمعنى أن :

- المعادلة الاولى لماكسويل تستنتج باعتبار ان (V), (S) متغيرين مستقلين .
- المعادلة الثانية لماكسويل تستنتج باعتبار ان (V), (T) متغيرين مستقلين .
- المعادلة الثالثة لماكسويل تستنتج باعتبار ان (S), (P) متغيرين مستقلين .
- المعادلة الرابعة لماكسويل تستنتج باعتبار ان (P), (T) متغيرين مستقلين .

---

[١] Gibbs

والآن ندرس كيفية تحقيق ذلك :

اشتقاق المعادلة الاولى لماكسويل : (باعتبار S, V متغيرين مستقلين)

نبدأ بمعادلة (5-13) وهى القانون الاول للديناميكا الحرارية :

$$dU = TdS - PdV$$

ونستخدمها للحصول على المشتقة التفاضلية الجزيئية مرة بالنسبة للحجم مع ثبوت الانتروبيا ومرة أخرى بالنسبة للانتروبيا مع ثبوت الحجم

$$(\partial U/\partial V)_S = - P \qquad (5\text{-}23)$$

$$, \qquad (\partial U/\partial S)_V = T \qquad (5\text{-}24)$$

وباجراء التفاضل الجزئى ثانية على معادلة (5-23) بالنسبة للانتروبيا وعلى معادلة (5-24) بالنسبة للحجم . نحصل على :

$$(\partial^2 U/\partial S\partial V) = - (\partial P/\partial S)_V \qquad (5\text{-}25)$$

$$, \qquad (\partial^2 U/\partial V\partial S) = (\partial T/\partial V)_S \qquad (5\text{-}26)$$

وفى ضوء مادرسناه فى الامثلة ((٤-٣) صفحة (١٦٤)) و ((٤-١٢) صفحة (١٦١)) و ((٥-١) صفحة (٢٠٣)) فان كلا من T, V, S, U تتصف بخاصية التفاضلية المضبوطة . معنى ذلك ان الجانب الايسر من معادلة (5-25) يساوى الجانب الايسر من معادلة (5-26) .

$$\therefore \ (\partial T/\partial V)_S = - (\partial P/\partial S)_V \qquad (5\text{-}27)$$

وهذه هى المعادلة الأولى لماكسويل .

المعادلة الثانية لماكسويل : (باعتبار T, V متغيرين مستقلين)

إذا بدأنا بمعادلة (5-17) الخاصة بدالة الطاقة الحرة لهلمهولتز (F) :

$$F = U - TS$$

نلاحظ ان الجانب الايمن منها يشتمل على الدوال (S, T, U) التى يتميز كل منها بخاصية التفاضلية المضبوطة وبالتالى فإن الدالة (F) تتميز بنفس الخاصية . وعلى ذلك من المعادلة :

$$dF = - SdT - PdV$$

$$\therefore\ (\partial F/\partial V)_T = - P \quad (a) \qquad (\partial F/\partial T)_V = - S \quad (b)$$

$$, \quad (\partial/\partial T)\,(\partial F/\partial V) = - (\partial P/\partial T)$$

$$, \quad (\partial/\partial V)\,(\partial F/\partial T) = - (\partial S/\partial V)$$

$$\therefore \quad (\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V \qquad (5\text{-}28)$$

وهذه هى المعادلة الثانية لماكسويل .

المعادلة الثالثة لماكسويل : (باعتبار P, S متغيرين مستقلين)

هنا نبدأ بمعادلة (5-15) الخاصة بتعريف دالة الانثالبى (H) :

$$H = U + PV$$

يتضح لنا أيضا ان (H) تتميز بخاصية التفاضلية المضبوطة وعلـــى ذلــك مــن العلاقة (5-16) :

$$dH = TdS + VdP$$

$$\therefore (\partial H/\partial S)_P = T \quad (e) \quad , \quad (\partial H/\partial P)_S = V \quad (d)$$

$$, \quad (\partial/\partial P)(\partial H/\partial S) = (\partial T/\partial P)_S$$

$$, \quad (\partial/\partial P)(\partial H/\partial P) = (\partial V/\partial S)_P$$

$$\therefore (\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P \quad (5\text{-}29)$$

وهذه هى المعادلة الثالثة لماكسويل .

المعادلة الرابعة لماكسويل : (باعتبار T, P متغيرين مستقلين) :

نبدأ هنا بمعادلة (5-21) الخاصة بتعريف دالة الطاقة الحرة لجيبز :

$$G = U - TS + PV$$

ومرة أخرى يتضح لنا ان (G) تتميز بخاصية التفاضليـــة المضبوطـــة ، ومــن العلاقة (5-22):

$$dG = - SdT + VdP$$

نحصل على

$$(\partial G/\partial P)_T = V \quad (e) \quad , \quad (\partial G/\partial G)_P = - S \quad (f)$$

$$, \quad (\partial/\partial T)(\partial G/\partial P) = (\partial V/\partial T)_P$$

$$, \quad (\partial/\partial P)(\partial G/\partial T) = -(\partial S/\partial P)_T$$

$$\therefore \quad (\partial V/\partial T)_P = -(\partial S/\partial P)_T \qquad (5\text{-}30)$$

وهذه هى المعادلة الرابعة لماكسويل .

بعض التطبيقات التى توضح كيفية الاستفادة من معادلات ماكسويل :

(١) دالة الجهد الكيميائى الديناميكى الحرارى :

اذا فرض ان لدينا مخلوط من الغازات حيث يوجد من المادة الاولى عدد (n_1) من الكيلوجرامات الجزيئية . ومن المادة الثانية عدد (n_2) .. الخ . فـــإن العلاقــــــــة $(dU = TdS - PdV)$ الخاصة بمادة واحدة (نقية) يجب ان تستبدل بعلاقة أخرى تـــأخذ فى الاعتبار تأثير التواجد المختلط للمواد المختلفة مع بعضها وبالطبع يرتبط ذلـــك بعـــدد الكيلوجرامات الجزيئية (n_I) من كل مادة (I) . وعلينا إذا أن نفترض ان الطاقة الداخليـــة تعتمد ايضا على الأعداد (n_i) بجانب اعتمادها على الانتروبيا والحجم . اى أن التفاضليـــة (dU) يجب ان تأخذ الصورة التالية :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} \qquad (5\text{-}31)$$

وبمقارنة معادلة (5-31) بمعادلة (5-13) نجد أن :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -P$$

وهذه النتيجة جعلت العالم جيبز يفسر المشتقة

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}$$

على انها تعبر عن دالة ديناميكية حرارية (μ_i) تضاف الى بقية الدوال التى سبق الاشارة اليها . وأسماها جيبز " دالة الجهد الديناميكى الحرارى الكيميائى " – للمادة (i) – وبذلك :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} \qquad (5-32)$$

وعلى ذلك يصبح التعبير لتفاضلية الطاقة الداخلية فى الحالة العامة لمخلوط من مواد متعددة كالتالى :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (5-33)$$

(الذى يختزل الى معادلة (5-13) فى حالة المادة النقية حيث ان dn_i تساوى صفرا تبعا لقانون حفظ المادة والطاقة) .

ويتضح المفهوم الفيزيائى للمعادلات (5-31), (5-32), (5-33) على انها تعبر عن مشاركة للوصول الى حالة الاتزان الديناميكى الحرارى لمجموعة ما . فمثلا :

أ - لو اعتبرنا حيزين متلامسين حراريا ولكل منهما درجة حرارة خاصة به واحدهما يشتمل على مادة ما فى طور بتركيز (n_i) والحيز الآخر يشتمل على نفس المادة بنفس التركيز (n_i) فانه يحدث سريان للطاقة من الطور الذى فى درجة حرارة مرتفعة الى الطور الذى فى درجة حرارة منخفضة الى ان تصبح درجتى حرارتيهما متساوية ويتم الوصول الى حالة الاتزان الحرارى .

ب - لو اعتبرنا طورين يتميزان بضغطين مختلفين ويفصلهما جدار قابل للازاحة فإن الطور الذى ضغطه اعلى يحدث ازاحة فى هذا الجدار بحيث يكتسب حيزه زيادة فى الحجم على حساب حيز الطور الآخر الى ان يصبح الضغطين متساويين ويتم الوصول الى حالة اتزان ديناميكى حرارى بالنسبة للضغط .

جـ - لو اعتبرنا طورين يتميزان بنفس درجة الحرارة (T) ونفس الضغط (P) وان هناك امكانية تبادل جسيمات من نوعية ما (I) وهاذين الطورين يتميزان بقيمتين مختلفتين للجهد الكيميائى (μ_I) فانه يتم سريان محصل للجسيمات من النوعية (I) من الطور ذى الجهد الكيميائى الاعلى حتى تتساوى قيمتى (μ_I) للطورين ويتم الوصول الى حالة اتزان ديناميكى حرارى بالنسبة لسريان المادة .

د - لو اعتبرنا سطحين متلامسين لمعدنين مختلفين ولهما نفس درجة الحرارة يلاحظ انه يحدث حركة تبادليه بين "الغاز الالكترونى" الذى يسبح فى الشبكة البلورية لكل منهما. وتستمر هذه الحركة حتى يتم اتزان مستويى فرمى[1] وهاذان فى الحقيقة يمثلان دالة الجهد الكيميائى لكل منهما .

---

[1] Fermi Levels

وربما نكون قد لاحظنا من معادلات (a), (b), (c), (d), (e), (f) أن درجة الحرارة والضغط والحجم والانتروبيا لكل منهما اكثر من صورة تفاضلية لتعريفها بمعنى أن :

$$T = (\frac{\partial U}{\partial S})_{V,n_i} = (\frac{\partial H}{\partial S})_{P,n_i} \qquad (5-34)$$

$$P = (\frac{\partial U}{\partial V})_{S,n_i} = (\frac{\partial F}{\partial V})_{T,n_i} \qquad (5-35)$$

$$V = (\frac{\partial G}{\partial P})_{T,n_i} = (\frac{\partial H}{\partial P})_{S,n_i} \qquad (5-36)$$

$$-S = (\frac{\partial G}{\partial T})_{P,n_i} = (\frac{\partial F}{\partial T})_{V,n_i} \qquad (5-37)$$

ولذلك يمكننا ان نعبر عن دالة الجهد الكيميائى على النحو التالى :

$$\mu_i = (\frac{\partial U}{\partial n_i})_{S,V,n_{j\neq i}} = (\frac{\partial F}{\partial n_i})_{T,V,n_{j\neq i}} = (\frac{\partial H}{\partial n_i})_{S,P,n_{j\neq i}} \qquad (5-38)$$

(٢) معادلتى (T.dS) للمادة النقية :

بالتعبير عن الانتروبيا لمادة نقية كدالة لكل من (T), (V) فإن :

$$dS = (\partial S/\partial T)_V\, dT + (\partial S/\partial V)_T\, dT$$

ومن المعادلة الثانية لماكسويل تصبح هذه المعادلة :

$$dS = (\partial S/\partial T)_V\, dT + (\partial P/\partial T)_V\, dV$$

وبضرب المعادلة هذه فى (T) :

$$T.dS = T\,(\partial S/\partial T)_V\, dT + T\,(\partial P/\partial T)_V\, dV$$

ولكن الحرارة النوعية الجزيئية مع ثبوت الحجم (C_V) عبارة عن :

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V - 0 + 0 = T\,(\partial S/\partial T)_V$$

وبالرجوع الى معادلة (5-33) .

$$\therefore\ T.dS = C_V dT + T\,(\partial P/\partial T)_V\, dV \qquad (5\text{-}39)$$

وبالمثل : بالتعبير عن الانتروبيا لمادة نقية كدالة لكل من (T), (P) فإن :

$$dS = (\partial S/\partial T)_P\, dT + (\partial S/\partial P)_T\, dP$$

$$\therefore\ T.dS = T(\partial S/\partial T)_P\, dT + T(\partial S/\partial P)_T\, dP$$

ومن المعادلة الرابعة لماكسويل تصبح هذه المعادلة :

$$T.dS = T(\partial S/\partial T)_P\, dT - T(\partial V/\partial T)_P\, dP \qquad (5\text{-}40)$$

وحيث ان للمادة النقية $dH = TdS + VdP + 0$

بينما

$$C_p = (\partial H/\partial T)_P \qquad \therefore\ C_p = T(\partial S/\partial T)_P$$

وبذلك تصبح معادلة (5-40) :

$$\therefore\ T.dS = C_p dT - T(\partial V/\partial T)_P\, dP \qquad (5\text{-}41)$$

(٣) الفرق بين (C_P), (C_V) لمادة نقية بدلالة معامل ازديـــاد الحجـــم (β) ومعـــامل الانضغاطية $(K)_T$:

بمساواة معادلتى (5-39), (5-41) :

$$C_P\, dT - T\,(\partial V/\partial T)_P\, dP = C_V\, dT + T\,(\partial P/\partial T)_V\, dV$$

$$dT = \frac{T(\frac{\partial P}{\partial T})_V}{C_P - C_V} dV + \frac{T(\frac{\partial V}{\partial T})_P}{C_P - C_V} dP \qquad (5\text{-}42)$$

ولكن باعتبار درجة الحرارة دالة للحجم والضغط :

$$dT = (\partial T/\partial V)_P\, dV + (\partial T/\partial P)_V\, dP \qquad (5\text{-}43)$$

إذا بمقارنة معاملات (dV), (dP) فى المعادلتين السابقتين (5-42), (5-43) نجد أن :

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_P = \frac{T(\frac{\partial P}{\partial T})_V}{C_P - C_V} \quad , \quad (\frac{\partial T}{\partial P})_V = \frac{T(\frac{\partial V}{\partial T})_P}{C_P - C_V}$$

$$\therefore\ C_P - C_V = T\,(\partial V/\partial T)_P\,(\partial P/\partial T)_V$$

وبما أن :

$$(\partial P/\partial T)_V (\partial T/\partial V)_P (\partial V/\partial P)_T = -1$$

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{1}{(\frac{\partial T}{\partial V})_P (\frac{\partial V}{\partial P})_T}$$

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P (\frac{\partial P}{\partial V})_V$$

$$C_P - C_V = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_P^2 (\frac{\partial P}{\partial V})_T = \frac{TV\beta^2}{(K)_T} \qquad (5-44)$$

وذلك باننا استفدنا من التعريفين التاليين :

معامل ازدياد الحجم لمادة = $\beta = (1/V)\,(\partial V/\partial T)_P$

معامل الانضغاطية مع ثبوت درجة حرارتها =

$$(K)_T = -\,(1/V)\,(\partial V/\partial P)_T \qquad (5-45)$$

وتعتبر معادلة (5-44) من المعادلات الهامة فى موضوع الديناميكا الحرارية .
ومنها يتضح مايلى :

أ – بما ان المشتقة التفاضلية $(\partial P/\partial V)$ دائما سالبة بينما المربع $[(\partial V/\partial T)^2]$ بالضرورة كمية موجبة فان حاصل الطرح $(C_P - C_V)$ لايمكن ان يكون كمية سالبة بمعنى ان (C_P) لايمكن ان تكون اصغر من (C_V) .

ب – عند درجة الصفر المطلق فان (C_P) تساوى (C_V) .

جـ – بالنسبة للماء المعلوم ان عند درجة ٤ درجة مئوية تصل كثافته الى اقصى قيمة لها وهذا يعنى ان التفاضلية $(\partial V/\partial T)_P$ عند هذه الدرجة تساوى صفرا وبالتالى . $(C_P = C_V)$

(٤) النسبة ($\gamma = (C_P / C_V)$) – نسبة بواسون[١]

بما ان فى حالة التغير القسرى $(dS = 0)$ إذا من معادلتى (5-39), (5-41) نجد أن :

$$C_V\, dT = -T\, (\partial P/\partial T)_V\, dV_S\ ,\ C_P\, dT = T\, (\partial V/\partial T)_P\, dP_S$$

$$C_P/C_V = -\ \{[(\partial V/\partial T)_P]/[(\partial P/\partial T)_V]\}\ .\ (\partial P/\partial V)_S$$

ولكن

$$\{[(\partial V/\partial T)_P]/[(\partial P/\partial T)_V] = -\ (\partial V/\partial P)_T$$

$$\therefore\ C_P/C_V = \gamma = [(\partial P/\partial V)_S]/[(\partial P/\partial V)_T] = [-V(\partial P/\partial V)_S]/[-V(\partial P/\partial V)_T]$$

$$= (K)_T\ /\ (K)_S \qquad (5\text{-}46)$$

[١] Poisson

ولقد تم اجراء العديد من التجارب المعملية – ولازال الكثير منها يجرى الـــى الآن باستخدام مقياس التداخل الضوئى ومطياف حيود الاشعة السينية – وذلك بغرض التعــرف على مدى التوافق بين نتائج المشاهدات التجريبية وبين ماتنص عليه العلاقـــات النظريـــة التى ذكرنا بعضها هنا .

مثـــال (٥-٢):

احسب C_V ، لمادة الزئبق باستخدام النتائج التجريبية التالية :

C_p	=	28.0	$J.\ mole^{-1}.\ {}^{o}K^{-1}$	,
T	=	273	^{o}K	,
$(K)_T$	=	3.9×10^{-11}	Pascal	,
V	=	1.47×10^{-5}	$m^3.\ Mole^{-1}$	,
β	=	1.81×10^{-6}	$^{o}K^{-1}$	,

الحـــــــل :

$$C_p - C_V = \frac{TV\beta^2}{(K)_T}$$

$$C_V = (28.0) - \frac{(273).(1.47x16^{-5}).(1.81x10^{-4})}{(3.9x10^{-11})}$$

$$= 24.6 \qquad J.mole^{-1}.^oK^{-1}$$

$$, \qquad = \frac{C_p}{C_V} = (28.0)/(24.6) = 1.14$$

مثـــال (٥-٣) :

فى معالجة مسائل الآلات الحرارية – على سبيل المثال الآلة البخارية – رأينــا أن الدورات الديناميكية الحرارية للآلة يمكن تمثيلها بيانيا بيـــن الحجــم والضغـط أو بيــن الانتروبيا ودرجة الحرارة . اثبت ان عناصر المساحة المقابلة متساوية على المنحيين .

الحــــــل :

لنفرض أن حالة المادة تحت الدراسة تتحدد بمتغـــيرين مســتقلين لــنرمز لــهما بالرمزين (y, x) . ولو اعتبرنا ان كلا من الضغط (P) والحجم (V) ودرجــة الحــرارة (T) والانتروبيا (S) دالة لهاذين المتغيرين (y, x) اذا :

$$dP = (\partial P/\partial x)\, dx + (\partial P/\partial y)\, dy \qquad (i)$$

$$, \quad dV = (\partial V/\partial x)\, dx + (\partial V/\partial y)\, dy \qquad (ii)$$

$$, \quad dT = (\partial T/\partial x)\, dx + (\partial T/\partial y)\, dy \qquad (iii)$$

$$, \quad dS = (\partial S/\partial x)\, dx + (\partial S/\partial y)\, dy \qquad (iv)$$

ونعلم من القانون الاول للديناميكا الحرارية ان

$$dU = TdS - PdV \qquad (v)$$

وهذه تصبح بالصورة التالية بعد التعويض عن (dV), (dS) من (ii), (iv) علـى الترتيب :

$$dU = T\left((\partial S/\partial x)_y\, dx + (\partial S/\partial y)_x\, dy\right) - P\left((\partial V/\partial x)_y\, dx + (\partial V/\partial y)_x\, dy\right)$$

$$= \left(T(\partial S/\partial x)_y - (P(\partial V/\partial x)_y)\right) dx + \left(T(\partial S/\partial y)_x - P(\partial V/\partial y)_x\right) dy \qquad (vi)$$

$$\therefore\ dU = (\partial U/\partial x)\, dx + (\partial U/\partial y)\, dy \qquad (vii)$$

ومن معادلتى (vi), (vii) يتبين لنا أن :

$$\partial U/\partial x = T\,(\partial S/\partial x)_y - P\,(\partial V/\partial x)_y$$

$$, \quad \partial U/\partial y = T\,(\partial S/\partial y)_x - P\,(\partial V/\partial y)_x$$

ولكن بما أن (dU) تتميز بأنها تفاضلية مضبوطة

$$\therefore\ (\partial/\partial y)\,(\partial U/\partial x)_y = (d/dx)\,(\partial U/\partial y)_x$$

$$\therefore (\partial/\partial y)\left(T(\partial S/\partial x)_y - P(\partial V/\partial x)_y\right) = (\partial/\partial x)\left(T(\partial S/\partial y)_x - P(\partial V/\partial y)_x\right)$$

$\therefore (\partial T/\partial y)(\partial S/\partial x) - (\partial P/\partial y)(\partial V/\partial x)$

$$= (\partial T/\partial x)(\partial S/\partial y) - (\partial P/\partial x)(\partial V/\partial y)$$

$\therefore (\partial P/\partial x)(\partial V/\partial y) - (\partial P/\partial y)(\partial V/\partial x)$

$$= (\partial T/\partial x)(\partial dS/\partial y) - (\partial T/\partial y)(\partial S/\partial x) \qquad \text{(viii)}$$

والتمثيل الهندسى[١] لهذه النتيجة (viii) تعنى ان عناصر المساحة المتقابلة متساوية سواء بالنسبة للضغط والحجم كاحداثيات أو الانتروبيا ودرجة الحرارة كأحداثيات مقابلة لها .

مثال (٥-٤) :

اذا بدأنا من معادلة (5-43) بصفحة (٢١٥) برهن على ان الفرق $(C_p - C_V)$ بدلا من انه يساوى الثابت العالمى (R) فى حالة الغاز المثالى فانه يساوى فى حالة غاز يتبع معادلة فان در فالز عبارة عن :

$$C_p - C_V = R\,(1 + 2\,a/RTV)$$

الحــل :

بالنسبة لغاز مثالى فان معادلة (5-43) تؤدى فعلا الى النتيجة المعروفة لنا جميعا وهى :

---

[١] Geometrical Representation

$$C_p - C_V = T \,.\, (\partial P/\partial T)_V \,.\, (\partial V/\partial T)_P$$

$$= T \,.\, (nR/P) \,.\, (nR/V)$$

وحيث ان هنا $n = 1$:

$$\therefore \quad C_P - C_V = T \,.\, (R^2/PV) = T \,.\, (R^2/RT) = R$$

أما فى حالة غاز يتبع معادلة فان در فالز :

$$(P + \frac{a}{V^2}) = \frac{RT}{V - b}$$

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{R}{V - b}$$

$$, \quad (- \frac{2a}{V^3} + \frac{RT}{(V - b)^2} = \frac{R}{V - b}$$

$$C_P - C_V = \frac{(T).(R/(V - b)).(R/(V - b))}{(RT/(V - b)^2) - (2a/V^3)}$$

$$= R\,(1 + \frac{2a}{RTV})$$

باعتبار أن ثابتى فان در فالز (b, a) صغيرين .

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب السادس

قوانين توزيع الجسيمات احصائيا على مستويات الطاقة فى اطار ميكانيكا الكم

Quantum-Statistics Particle-Distribution Laws Among Energy Levels

الباب الســـــادس

قوانين توزيع الجسيمات احصائيا

على مستويات الطاقة فى اطار ميكانيكا الكم

سبق ان ذكرنا انه بمجرد وصول غاز ما الى حالة اتزان ديناميكى حرارى عنــــد درجة حرارة (T) فإن ذلك يعنى ان نسبة معينة (لاتتغير بمرور الوقـــت) مـــن جزيئاتــه تشغل مستوى طاقة معين . وفى حالة الغاز المثالى تتمثل هذه المســـتويات فـــى طاقـــة الحركة الانتقالية كما رأينا أثناء دراستنا لقانون ماكسويل لتوزيع الجزيئات تبعا لســـرعاتها (راجع صفحة) .

وهناك قوانين احصائية مرتبطة بهذه الظاهرة تتمثل فيما يعرف بقانون (بولتزمـــان وماكسويل) وقانون (فيرمى وديراك) وقانون (بوز واينشتاين) سوف نحاول تدارسها علـــى التوالى بخصوص توزيع الجسيمات على الحالات الكمية المنتمية لمستويات الطاقة المتاحة فى مجموعة فيزيائية معينة . وربما يكون من المناسب قبل مناقشة هذه القوانين ان نقـــدم مراجعة سريعة لجزئية خاصة بعملية "التباديل والتوافيق" لعناصر مجموعة ما .

ونبدأ بمثال بسيط للغاية عبارة عن مجموعة تشتمل على خمس حــــــــــــروف (A, B, C, D, E) والمراد معرفة عدد السبل التى يمكن بها ان نستخلص حرفين فقط من هذه الحروف الخمسة . وفى شكل (٦-١) يتضح ان هذا العـــدد يســـاوى (٢٠) طريقـــة لاستخلاص حرفين من هذه الحروف الخمسة .

ولنرمز لعدد عناصر "المجموعة الشاملة" بالرمز N

بينما عدد عناصر "المجموعة المستخلصة" بالرمز M

AB	BA	CA	DA	EA
AC	BC	CB	DB	EB
AD	BD	CD	DC	EC
AE	BE	CE	DE	ED

شكل (٦-١) تباديل حرفين من خمسة حروف

نلاحظ فى هذا المثال البسيط ان الحرف الأول يكون امامه خمس فرص للاختيار (أى العدد الكلى لعناصر المجموعة و(($N = 5$)) وأمام الحرف الثانى اربع فرص للاختيار (أى بعدد $(N - M + 1) = (5 - 2 + 1)$) . وهكذا وبذلك يمكن القول ان عدد التباديل المتاحة لتكوين مجموعات عدد عناصر كل منها (M) باستخلاص هذا العدد (M) من مجموع كلى (N) لهذه العناصر عبارة عن :

$$_N\mathcal{P}_M = N(N-1)(N-2)\ \ldots\ (N-M+2)(N-M+1) \qquad (6\text{-}1)$$

حيث $_N\mathcal{P}_M$ عدد تباديل العينات من العدد (N) بأن يستخلص فى كل مرة عدد (M) وبما أن

$$\begin{aligned} N! &= N(N-1)\ \ldots\ (N-M+1)\ .\ [(N-M)(N-M-1)\ \ldots\ (2)(1)] \\ &= ({_N\mathcal{P}_M})\ .\ [\ (N-M)!\ ] \end{aligned}$$

$$\therefore\ _N\mathcal{P}_M = \frac{N!}{(N-M)!} \qquad (6\ \text{-}\ 2)$$

وهذه النتيجة تم الوصول اليها على فرض اخذ ترتيب العناصر داخل المجموعة (N) فى الاعتبار وانها مميزة عن بعضها . (من هذه النتيجة نلاحظ عند وضع N = M فان $({}_{N}P_{N})$ تساوى $(N!/(N-N)!)$ أى $(N!/0!)$ وتساوى $(N!)$ لان $(0!)$ تساوى الوحدة لانه بوضع $(N = 1)$ فى المعادلة $(N! = (N) . (N-1)!)$ نحصل على $(0! = 1!/1!)$ والتى تساوى الوحدة) .

نلاحظ ايضا فى شكل (٦-١) أن عمليات استخلاص العينات قد تمت دون أن يحل عنصر محل عنصر آخر .

أما اذا كان هناك إحلال عنصر مكان الآخر نلاحظ ان شكل (٦-١) يصبح كما فى شكل (٦-٢) حيث يتم استخلاص حرفين من العدد الكلى $(N = 5)$ مع امكانية الاحلال. ونتيجة ذلك انه علاوة على العشرين مرة من التباديل فى شكل (٦-١) يضاف خمس مكررات تتمثل فى (AA, BB, CC, DD, EE) . وفى العموم تستبدل $({}_{N}P_{M})$ المعطاه فى معادلة (6-2) بما يأتى :

AB	BA	CA	DA	EA
AC	BC	CB	DB	EB
AD	BD	CD	DC	EC
AE	BE	CE	DE	ED
AA	BB	CC	DD	EE

شكل (٦-٢)

مثل شكل (٦-١) ولكن مع الاحلال

$${}_{N}C_{M} \quad = \quad ({}_{N}P_{M})_{\text{مع الاحلال}} \quad = \quad N^{M} \qquad (6\text{-}3)$$

والآن لنفرض ان عملية استخلاص العينات بعدد (M) من العدد الكلى (N) يتم دون مراعاة لترتيب العناصر فى العينة المستخلصة (فى المثال الذى بدأنا به هذا يعنى أن

(ABCDE) كما لو كانت (BCADE) ... الخ) . لذلك فإن عـــدد " التجمعــات " أو التوافيق الممكنة

(لا معنى فى هذه الحالة لكلمة تبـــاديل) . فى المثال الخاص بمعادلة (٦-١) يصبـــح الشكل الجديد لمجموعة العينات كمـــا هـــو معطى فى شكل (٦-٣) حيث اعتبر AB = BA ... الخ.

AB	BC	CD	DE
AC	BD	CE	
AD	BE		
AE			

شكل (٦-٣) استخلاص عينـــات مـــن حرفين دون اخذ ترتيب الحـــروف فـــى الاعتبار من مجموع الخمس حروف.

بذلك يصبح عدد العينات (التجمعات) المستخلصة عشرة بدلا من عشـــرين كمـــا حدث فى شكل (٦-١).

وهذا يعنى ان عدد التجمعات $_N C_M$ لعينات بعدد (M) فى كل عينة من مجمـــوع كلى (N) :

$$_N C_M = \left(\frac{N!}{(N-M)!}\right) \div (M!)$$

$$= \frac{N!}{M!\,(N-M)!}$$

$$= \frac{_N P_M}{M!}$$

= (عدد التباديل لعناصر عددها الكلى (N) مستخلص منها عينات بعدد (M) فى كل مرة) ÷ (عدد التباديل للعدد M من العناصر داخل العينة) (6-4)

(أ) قانون بولتزمان وماكسويل (للتوزيع الاحصائى لجزيئات غاز مثالى على الحالات الكمية المنتمية لمستويات الطاقة) :

لنفرض ان عينة من غاز تشتمل على عدد كبير (N) من الجزيئـات فـى حالـة اتزان ديناميكى حرارى عند درجة (T) كلفن . والسؤال المراد الاجابة عليه هو: "مـاهى احتمالية تواجد جسيم ما فى مستوى طاقة معين $(\in_1)$" والسؤال على هذه الصورة يمكـن اعتباره على الصيغة المكافئة التالية : " اذا اعطينا عدد كبير (N) من الجسـيمات لديـها نفس الفرصة لشغل مستويات الطاقة $(\in_1, \in_2, \in_3,$ .. الخ) ماهو عدد الجسـيمات – (N_i) من هذا المجموع الذى يشغل الحالات الكمية المنتمية لمستوى الطاقـة $(\in_i)$ ، وللاجابـة على هذا السؤال لنفرض أن :

العدد الكلى (N) من الجزيئات (او الجسيمات) موزع علـى الحـالات الكميـة المختلفة المقابلة لمستويات الطاقة $(\in_1, \in_2, \in_3, ...)$ على النمط التالى :

عدد (N_1) من الجسيمات تشغل الحالات الكمية المنتمية للمستوى $(\in_1)$

عدد (N_2) من الجسيمات تشغل الحالات الكمية المنتمية للمستوى $(\in_2)$

عدد (N_3) من الجسيمات تشغل الحالات الكمية المنتمية للمستوى $(\in_3)$

..........و

عدد (N_i) من الجسيمات تشغل الحالات الكمية المنتمية للمستوى $(\in_i)$

وأول ما نود الحصول عليه هو عدد السبل (W) الممكن عن طريقها تحقيق مثـل هذا التوزيع $(N_1, N_2, N_3, .., N_i, ..)$ فيكون التوزيع الاكثر احتمالية لتواجده فى الواقـع الفيزيائى هو الذى يتحقق بأكبر عدد (W) من تلك السبل .

يمكن حساب (W) كما يلى :

من العدد الكلى (N) للجسيمات الموجودة فى المجموعة الفيزيائية المعطاه والتـى فى حالة اتزان ديناميكى حرارى وتمتلك طاقة كلية $(\in_{tot})$ نختـار عـدد (N_1) ليشـغل المستوى $(\in_1)$ حيث يتم هذا الاختيار – تبعا لمعادلة (6-4) – بعدد مـن السـبل (W_1) عبارة عن :

$$W_1 = \frac{N!}{N_1(N - N_1)!} \qquad (6-5)$$

بعد ذلك يتبقى عدد من الجسيمات $(N - N_1)$ نختار منـها عـدد (N_2) ليشـغل المستوى $(\in_2)$ ويكون عدد السبل (W_2) لتحقيق ذلك – ايضا بتطبيق معادلـة (6-4) – مساويا لما يلى :

$$W_2 = \frac{(N - N_1)!}{N_2!(N - N_1 - N_2)!} \qquad (6-6)$$

وبنفس النمط نختار من العدد المتبقى $(N - N_1 - N_2)$ عدد (N_3) من الجسـيمات ليشغل المستوى $(\in_3)$ ويتم ذلك بعدد من السبل (W_3) عبارة عن :

$$W_3 = \frac{(N - N_1 - N_2)!}{N_3!(N - N_1 - N_2 - N_3)!} \qquad (6-7$$

وهكذا الى أن يتم للعدد الكلى (N) اشغال المستويات المتاحة بحيث ان يتحقق دائما الشرطين الفيزيائيين التاليين :

(١) بما أن العدد الكلى للجسيمات (N) ثابت :

$$\therefore \sum N_i = N = \text{كمية ثابتة} \qquad (6\text{-}8)$$

(٢) بما أن الطاقة الكلية للمجموعة التى تشتمل على هذا العدد (N) ثابتة :

$$\therefore \sum \epsilon_i N_i = \epsilon_{tot} = \text{كمية ثابتة} \qquad (6\text{-}9)$$

حينئذ يكون العدد الكلى (W) من السبل التى يتحقق بها نمط توزيع الجسيمات $(N_1, N_2, N_3, .., N_i,..)$ عبارة عن حاصل الضرب $(W_1 . W_2 . W_3 ...)$:

$$W = \left(\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}\right).\left(\frac{(N-N_1)!}{N_2(N-N_1-N_2)!}\right).\left(\frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3(N-N_1-N_2-N_3)!}\right)...$$

$$= \frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3! \,....} \qquad (6\text{-}10)$$

وبما ان (N_1), (N_2) و .. الخ كل منها عبارة عن عدد كبير للغاية فى واقع الأمر إذا من الأنسب ان نتعامل مع لوغاريتم كل منها ، على النحو التالى :

$$\ln W = \ln N! - (\ln(N_1!) + \ln(N_2!) + \ln(N_3!) + ...)$$

$$= \ln N! - \sum_i \ln(N_i\,!) \qquad (6\text{-}11)$$

وهذه الصورة يمكن تبسيطها اكثر بالاستفادة من التقريب المعروف باسم "تقريب استيرلنج"[١] – راجع مثال (٦–٣) صفحة (٢٥٩) – الذى ينص على ان فى حالة ما اذا كان عددا ما (n) كبيرا لدرجة كافية فإن :

$$\ln (n!) = n \ln n - n \qquad (6\text{-}12)$$

وبذلك تصبح معادلة (6-11) كما يلى :

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_i [N_i \ln N_i - N_i]$$

$$= N \ln N - \sum N_i \ln N_i \qquad (6\text{-}13)$$

ومعنى اننا نحاول التعرف على اكبر قيمة لعدد السبل (W) وبالتالى اكبر قيمة للجانب الايسر من معادلة (6-13) فإن تفاضلية (ln W) حينئذ تساوى صفرا بالضرورة.

$$\therefore 0 - \sum_i [(N_i \frac{1}{N_i} dN_i) + (\ln N_i dN_i)] = 0$$

$$\therefore - \sum_i dN_i - \sum_i \ln N_i dN_i = 0 \qquad (6\text{-}14)$$

وبالمثل باجراء التفاضل على كل من معادلتى (6-8), (6-9) نحصل على :

$$\sum dN_i = 0 \qquad (6\text{-}15)$$

$$\sum \epsilon_i dN_I = 0 \qquad (6\text{-}16)$$

وقد سبق لنا فى الباب الثانى تطبيق اسلوب لاجرانج (راجع صفحة ( )) للمضروبات الغير محددة (β, α) . وباتباع هذا الاسلوب هنا بخصوص معادلات

---

[١] Stirling approximation

(6-14), (6-15), (6-16) حيث يتم ضرب جانبى معادلة (6-15) فـــى (α) وضـــرب معادلة (6-16) فى (β) ثم طرح المعادلتين الناتجتين من معادلة (6-14) نحصـــل علـــى النتيجة التالية :

$$\sum (-1 - \ln N_i - \alpha - \beta \epsilon_i)\, dN_I = 0$$

$$\therefore -1 - \ln N_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0 \qquad (6\text{-}17)$$

وهنا أيضا يمكننا برهنة ان ($\beta = 1/kT$) وعلى ذلك :

$$\ln N_i = -(1+\alpha) - \frac{\epsilon_i}{kT} \qquad (6\text{-}18)$$

$$N_i = e^{-(1+\alpha)} . e^{-\epsilon_i / kT} \qquad (6\text{-}19)$$

وبوضع (($\exp(-(1+\alpha))$ مساويا لثابت (C) تصبح معادلة (6-19) كما يلى:

$$N_i = C . \exp(-\frac{\epsilon_i}{kT}) \qquad (6\text{-}20$$

ويمكننا الاستدلال على مايساويه الثابت (C) عن طريق التعويض عن (N_i) فـــى معادلة (6-8) :

$$N = C . \sum e^{-\epsilon_i / kT} \qquad (6\text{-}21)$$

$$\therefore\ C = N / \sum_j (\exp(-\epsilon_j / kT)) \qquad (6\text{-}22)$$

ولقد استبدلنا الدليل (i) فى معادلة (6-8) بدليل آخر (j) يتم عليه عمليـــة الجمـــع حتى يتسنى لنا تحديد (N_i) فى معادلة (6-20) بنفس الدليل (i) على النحو التالى :

$$N_i = N.\frac{e^{\epsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\epsilon_j/kT}} \qquad (6-23)$$

وبذلك تكون الاحتمالية الديناميكية الحرارية (W_i) لتواجد اى من الجسيمات فـــى الحالة الكمية (i) المنتمية لمستوى الطاقة (ϵ_i) مساوية لنســـبة عـــدد الجســـيمات (N_i) المنتمية لهذا المستوى الى العدد الكلى (N) :

$$W_i = N_i/N = (e^{-\epsilon_j/kT})/(\sum_j e^{-\epsilon_j/kT}) \qquad (6-24$$

هذا على اساس ان كل مستوى طاقة (ϵ_j) يقابله حالة كمية واحدة .

والآن ندرس تأثير وجود اكثر من حالة كمية بعدد (g_i) جميعها منتمية لمســـتوى طاقة حركة انتقالية (ϵ_i) معين . (راجع صفحة (٢٤١)) بخصوص استنتاج قانون يربـــط بين (g_i) و (ϵ_i) :

لنفرض ان عدد الجسيمات التى يتميز كل منها بطاقة حركة انتقالية (ϵ_i) يســـاوى (N_i).

وأن عدد حالات الكم المتاحة لأن يشغلها أى من هذه الجسيمات (g_i) وجميع هـذه الحالات الكمية تنتمى لنفس مستوى الطاقة $(\in_i)$.

إذا الجسيم الاول لديه عدد (g_i) من الاختيارات لشغل ايا من هذه الحالات الكمية.

والجسيم الثانى لديه نفس العدد (g_i) من الاختيارات لشغل ايا منها كذلــك (نحــن مفترضين ان هذه الجسيمات لاينطبق عليها مايمكن أن نسميه "قانون تحديد الاسكان علــى المستوى الميكروسكوبى" والمعروف علميا بمبدأ باولى للاستبعاد (راجــع صفحــة) وماتم قوله بالنسبة للجسيم الاول والجسيم الثانى يمتد الى جميع باقى مجموعة الجســيمات (N_i) .

هذا يعنى ان هذه المجموعة (N_i) لديها عدد من الاختيارات يساوى $(g_i)^{Ni}$ لشــغل الحالات الكمية (g_i) . ولكن بما أن هذه الجسيمات – فى اطار فيزياء ميكانيكــا الكــم – لايوجد ما يميزها أساسا عن بعضها إذا هذا العدد $((g_i)^{Ni})$ يجب ان يختزل بقسمته علــى ما مجموعه $(N_i!)$ أى أن :

$$W_i = (g_i)^{Ni} / N_I! = \left[\begin{array}{r} \text{عدد السبل التى يتم بها توزيع عـــدد } (N_i) \\ \text{من الجسيمات على عدد } (g_i) \text{ من الحـــالات} \\ \text{الكمية المنتمية جميعا لمستوى طاقة حركـــة} \\ \text{انتقالية } (\in_i) \end{array} \right] \quad (6\text{-}25)$$

وبتطبيق هذه النتيجة (6-25) على باقى مجموعات التوزيع $(N_1, N_2, ..N_i,..)$ للعدد الكلى (N) من هذه الجسيمات نحصل على الاحتمالية الديناميكيـــة الحراريـــــة $(W = (W_1).(W_2)....(W_I)..)$ للتوزيع الذى يمثل الحالة الماكسروسكوبية التى عليــها هذه المجموعة (N) :

$$W = \prod_i \frac{(g_i)^{N_i}}{N_i!} \qquad (6 - 26)$$

$$\therefore \ \ln W = \sum_i [\ln (g_i)^{N_i} - \ln N!]$$

$$= \sum [N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i]$$

$$= \sum (N_i \ln \frac{g_i}{N_i}) + N \qquad (6 - 27)$$

وفى حالة كون (W), (ln W) لهما اكبر قيمتين فإن ذلك يعنى أن :

$$0 = \sum \{[N_i \cdot \frac{1}{(g_i / N_i)} g_i (-\frac{1}{N_i^2}) \partial N_i] + \ln \frac{g_i}{N_i} \partial N_i\} + 0$$

$$= \sum \{-1 + \ln \frac{g_i}{N_i}\} \partial N_i \qquad (6-28)$$

ومرة اخرى علينا تحقيق الشرطين $(N = \sum N_i)$, $(\in_{total} = N_i \in_i)$

$$\therefore 0 = \sum \alpha \, dN_i \qquad (6-29)$$

$$, \quad 0 = \sum \beta \in_i \partial N_i \qquad (6-30)$$

وبطرح معادلتى (6-29), (6-30) من معادلة (6-28) :

$$\ln\frac{g_i}{N_i}-1-\alpha-\beta\epsilon_i=0$$

$$\therefore \frac{g_i}{N_i}=e^{(1+\alpha)}.e^{\beta\epsilon_i}$$

$$\therefore N_i=\frac{g_i}{e^{(1+\alpha)}.e^{\beta\epsilon_i}} \qquad (6-31)$$

وبوضع $(A = \exp(-1 - \alpha))$ نحصل على :

$$N_I = A\, g_i\, e^{-\beta\epsilon i} \qquad (6-32)$$

دالة بولتزمان للتجزئ $(Z(\beta))$ والمعنى الفيزيائى للمعاملين (A), (β) :

من معادلة (6-32) :

$$N=\sum N_i=A\sum g_i e^{-\beta\epsilon_i}=A.Z(\beta) \qquad (6-33)$$

$$\therefore\ Z(\beta)=\frac{N}{A}=\sum_i g_i e^{-\beta\epsilon_i} \qquad (6-34)$$

حيث عملية الجمع تشمل جميع الحالات الكمية التى تنتمى لنفس مستوى طاقة الحركة الانتقالية (ϵ_i) .

وتعرف (Z(β)) بدالة بولتزمان لتجزئ الطاقة للمجموعة أو المجمـــوع المميز للحالة. وسوف يتضح لنا فيما بعد ان جميع الصفات الديناميكية الحراريـــة لأى مجموعـــة ترتبط بصورة مباشرة أو غير مباشرة بهذه الدالة الهامة .

بالتعويض فى معادلة (6-32) عن المعامل (A) نجد أن :

$$N_i = \frac{N}{Z(\beta)} . g_i e^{-\beta \epsilon_i} \qquad (6-35)$$

وحيث ان الطاقة الداخلية (U) عبارة عن (ϵ_{tot}) بالنسبة لمجموعـــة الجســيمات التى نتدارس خصائصها (غاز مثالى).

$$U = \epsilon_{tot} = \sum N_i \, \epsilon_i = \sum \frac{N . g_i . \epsilon_i . e^{-\beta \epsilon_i}}{Z(\beta)} \qquad (6-36)$$

وسبق ان رأينا ان دالة الانتروبيا (S) والاحتمالية الديناميكيـــة الحراريـــة (W) مرتبطتين بمعادلة بولتزمان (راجع صفحة (   )):

$$S = k \ln W$$

وعلى ذلك بالتعويض عن (ln W) من معادلة (6-28) :

$$\therefore S = k[\sum N_i \ln(\frac{g_i}{N_i}) + N]$$

$$= k[\sum N_i \ln(\frac{g_i}{(\frac{N}{Z(\beta)})g_i e^{-\beta\epsilon_i}}) + N]$$

$$= k[\sum N_i[\ln(\frac{Z}{N}) + \beta\epsilon_i + 1]]$$

$$= k[\sum N_i \ln(\frac{Z}{N}) + \beta\sum N_i \epsilon_i + \sum N_i]$$

$$= k[N \ln(\frac{Z}{N}) + \beta U + N]$$

$$= k[N \ln Z - N \ln N + N + \beta U] \qquad (6-37)$$

والآن هناك علاقة تربط بين تفاضليـــة الانتروبيـــا بالنســبة للعـــدد الكلـــى (N) للجسيمات عند ثبوت الحجم (V) والطاقة الداخلية (U) وبين الجهد الديناميكى الحـــرارى الكيميائى (μ) ودرجة الحرارة (T) كما يلى (بالاستفادة من معادلة (5-17) ومعادلـــــة (5-38) صفحتى (٢٠٥) و (٢١٣) على التوالى) :

$$(\frac{\partial S}{\partial N})_{V,U} = (-\frac{\mu}{T}) \qquad (6-38)$$

وباجراء هذا التفاضل باستخدام معادلة (6-37) نحصل على :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} = k[\ln Z - 1 - \ln N + 1 + 0]$$

$$= k . \ln\left(\frac{Z}{N}\right) = -k.\ln\left(\frac{N}{Z}\right)$$

$$= - k \ln A \qquad (6-39)$$

وعلى ذلك من معادلتى (6-38) ,(6-39) نتعرف على المعنى الفيزيائى للمعــامل (A) :

$$A = \exp(\mu/kT) \qquad (6-40)$$

حيث (μ) دالة الجهد الكيميائى للجسيم الواحد . وبذلــك تــأخذ معادلــة (-6) (6-) الصورة التالية :

$$N_i = A.g_i.e^{-\beta\epsilon_i} = g_i.e^{(\mu/kT)}.e^{-\beta\epsilon_i}$$

$$\therefore N_i = \frac{g_i}{e^{(\beta\epsilon_i) - (\mu/kT)}} \qquad (6-41)$$

ويبقى لنا ان نتعرف على :

المعنى الفيزيائى للمعامل (β) :

اذا اعتبرنا الانتروبيا (S) دالة لكل من الطاقة الداخلية (U) والمعامل (β) الــذى نود التعرف عليه مع ثبوت (N), (V) وبالتالى ثبوت (ϵ_i) وايضا (Z)

$$dS = (\frac{\partial S}{\partial U})_\beta dU + (\frac{\partial S}{\partial \beta})_V d\beta$$

$$(\frac{\partial S}{\partial U})_{V,N} = (\frac{\partial S}{\partial U})_{\beta,V,N} \cdot (1) + [(\frac{\partial S}{\partial \beta})_{U,V,N}](\frac{\partial \beta}{\partial U})_{V,N}$$

ولكن من معادلة (6-37) :

$$S = k\,[N \ln Z - N \ln N + N + \beta U] \qquad (6\text{-}37)$$

$$\therefore\ (\partial S/\partial U)_{V,N} = k\,[0 - 0 + 0 + \beta] = k\beta$$

وأيضا رأينا قبل ذلك ان (معادلة (5-34) صفحة (٢١٣)

$$(\partial S/\partial U)_{V,N} = 1/T$$

$$\therefore\ 1/T = k\beta$$

أى أن المعنى الفيزيائى للمعامل (β) هو :

$$\beta = 1/kT \qquad (6\text{-}42)$$

وعلى ذلك تصبح معادلة (6-41) كما يلى :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT}} \qquad (6\text{-}43)$$

وتعرف هذه المعادلة بقانون (ماكسويل – بولتزمان) للتوزيع الاحصائى لجسيمات غير مميزة عن بعضها على عدد من الحالات الكمية (g_i) جميعها تنتمى الى مستوى طاقة حركة انتقالية (ϵ_i) .

والآن نبدأ فى دراسة المفهوم الذى يوصلنا الى العلاقة بين العدد (g_i) ومستوى الطاقة (ϵ_i) حتى يصبح فى الامكان التعويض عن (g_i) بدلالة (ϵ_i) وبعض الثوابت الفيزيائية فى معادلة (6-43) التى وصلنا اليها انتقالية.

العلاقة بين (g_i) ومستوى الطاقة (ϵ_i) :

لنفرض عينة من غاز مثالى (آحادى الذرة) وليكن عدد جزيئاته (N) موجودة داخل حيز على هيئة مكعب (ولو انه لايهم شكل الحيز) – $V = L^3$ – وسوف نفترض طاقة كل جزئ (ϵ) هى عبارة كلية عن طاقة حركة .

اذا اعتبرنا حركة جزئ على مدى الاتجاه السينى بين جدارين من الوعاء متوازيين والمسافة بينهما (L) فإن الطاقة المرتبطة بحركته فى هذا الاتجاه عبارة $(\epsilon_x = (x^2\ m/2) = (p_x^2/2\ m))$ فاذا افترضنا ان الجسيم يتحرك بحرية ذهابا وإيابا بين الجدارين المتوازيين فإن مبادئ ميكانيكا الكم تدلنا على ان الجسيم أثناء تحركه مسافة $(2L)$ من جدار الى الجدار الآخر الموازى له ثم الى الجدار الأول مرة اخرى فإن ذلك يتم بحيث ان حاصل ضرب مركبة حركة الجسيم الخطية (p_x) فى الطول الكلى للمسار $(2L)$ يجب ان يساوى عدد صحيح (n_x) مضروبا فى ثابت بلانك (h) بمعنى أن :

$$\epsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{(n_x h/2L)^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} n_x^2$$

$$\therefore n_x = \frac{L}{h}\sqrt{8m\,\epsilon_x} \qquad (6-44)$$

(على سبيل المثال بوضـــــــــــع $(\epsilon_x = \frac{1}{2} kT = 1.6 \times 10^{-21}\ J), (L = 0.08\ m)$ n_x تساوى (100,000,000) وبذلك يتضح ان التغير فى الطاقـــــة (ϵ_x) بمقــدار واحــد صحيح يكون صغيرا للغاية ولذلك يمكننا اعتبار التغير $(d\epsilon_x)$ يحدث بصورة متصلة).

والآن بأخذ المركبتين الآخرتين لكمية الحركة الخطية للجسيم فى الاعتبــــار فــإن معادلة (6-44) تدلنا على ان طاقة الحركة الانتقالية للجسيم (ϵ) عبارة عن :

$$\epsilon = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad (6-45)$$

وبتحديد عدد صحيح لكل من (n_x, n_y, n_z) فإن ذلك يعنى تحديـــــد حالــة كميـــة للجسيم وجميع الحالات التى تقابل مجموع ثابت $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ تنتمى لنفس مســتوى الطاقة المعطى بمعادلة (6-44) مثل الموضح فى جدول (٦-١).

جدول (٦-١) – مثال لمستوى طاقة يقابل $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 54)$ والحالات الكمية المنتمية له .

جدول (٦-١)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n_x	5	7	3	5	3	2	2	6	7	5	6	2
n_y	5	2	3	2		7	5	3	1	2	3	j
n_z	2	1	6	5	3	1	5	3	2	5	3	J

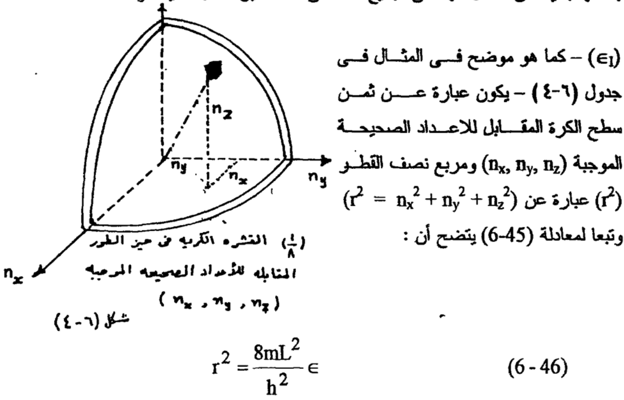
وفى هذا الجدول موضح ١٢ حالة كمية (فى واقع الأمر فى حدود ١٢٠٠٠٠٠٠٠٠ حالة) جميعها منتمية لنفس مستوى طاقة مشترك . وفيما يلى سوف نستمر فى تمثيل هذا العدد بالرمز (g_i) – وهو يمثل فى ميكانيكا الكم درجة عدم الانتماء[١] للمستوى $(\in)$ – راجع معادلة (6-43) .

ومهما كانت المستويات $(\in)$ قريبة من بعضها فإن المهمة الاولى (كما رأينا) للميكانيكا الاحصائية (سواء ماكسويل وبولتزمان – فيرمى وديراك – بوز واينشتاين) هى تحديد نسبة الإشغال لهذه المستويات فى حالة الاتزان الديناميكى الحرارى مثل ماسبق عمله فى معادلة ماكسويل بولتزمان (6-43) . وفى المعتاد عدد الحالات الكمية المتاحة (g_i) التى تقابل مستوى طاقة معين $(\in_i)$ أكبر بكثير من عدد الجسيمات (N_i) الموجودة فى هذا المستوى لتشغل فقط عدد (N_i) وتترك عدد $(g_i - N_i)$ شاغرا . وقد سبق لنا الاشارة الى أن كل جسيم عنده احتمالية مماثلة لباقى الجسيمات لشغل اى واحدة من

---

[١] Degree of Degeneracy

الحالات الكمية.ولنعتبر الاعداد الكبيرة للغاية (n_x, n_y, n_z) انها تمثل اجداثيات متعامدة مع بعضها بحيث ان المحل الهندسى لجميع النقط فى هذا الحيز المقابلة لقيمة واحدة للطاقة



شكل (٦-٤)

$(\in_I)$ – كما هو موضح فى المثال فى جدول (٦-٤) – يكون عبارة عن ثمن سطح الكرة المقابل للاعداد الصحيحة الموجبة (n_x, n_y, n_z) ومربع نصف القطر (r^2) عبارة عن $(r^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ وتبعا لمعادلة (6-45) يتضح أن :

$$r^2 = \frac{8mL^2}{h^2} \in \qquad (6-46)$$

حيث m كتلة الجزئ . وبما ان الآعداد (n) صحيحة فإن وحدة الحجم فى "حيز الطور" هذا يحتوى على حالة كمية واحدة . معنى ذلك ان عدد الحالات الكمية فى المدى $(\in_i, \in_i + d\in_i)$ من الطاقة عبارة عن حاصل (g_i) فى اتساع المدى $(d\in_i)$ على فرض أن (g_i) تمثل عدد الحالات الكمية فى وحدة شريط الطاقة عند المستوى $(\in_i)$ ، هذا العدد $(g_i, d\in_i)$ يساوى إذا ثمن حجم القشرة الكريه فى حيز الطور والتى نصف قطرها يساوى (r) بينما سمكها (dr) :

$$g_i d\epsilon_i = (\frac{1}{8}).(4\pi r^2).(dr)$$

$$= (\frac{1}{8}).(4\pi).(\frac{8mL^2\epsilon_i}{h^2}).(\frac{8mL^2\epsilon_i}{h^2})^{\frac{1}{2}}.\frac{d\epsilon_i}{2(\epsilon_i)^{1/2}}$$

$$g_i d\epsilon_i = \frac{2\pi V}{h^3}.(2m)^{3/2}.(\epsilon_i)^{1/2}.d\epsilon_i \qquad (6-47)$$

(ب) القانون الاحصائـــى لفيرمـــى وديـــراك :

قانون ماكسويل وبولتزمان فى صورته المعطاه فى معادلة (6-43) تم التوصـــــل اليه على اساس ان الجسيمات "المتشابهة فيما بينها" لايؤثر احداها على الآخر .

ولكن هناك مجموعات فيزيائية – فى اطار فيزياء ميكانيكا الكم – لا تسمح بقبـول هذا الافتراض. يتمثل ذلك فى مبدأ باولى للاستبعاد[1] والذى ينص – فى ابسط صـــــوره – على ان أى جسيم حركته المغزلية تقابل عدد كم يساوى (h (½ + n)) – حيث n يساوى صفر أو واحد أو اثنين ... . بينما (h) عبارة عن ثابت ديراك أى مايساوى ثابت بلانــك (h) مقسوما على ضعف النسبة التقريبية (π = 22/7) – لايمكن ان يشغل حالة كمية تـــم شغلها بالفعل وأى جسيم مشابه له عليه ان يبحث عن حالة كمية شاغرة ليستقر فيها . مـــن هذا يتضح ان مثل هذه الجسيمات يؤثر بعضها على البعض الآخر بصـــورة اساســـية ولا تسمح فيزياء ميكانيكا الكم بالتغاضى عن هذا التأثير . مثل هذا السلوك الفيزيـــائى يقابلنـــا كثيرا فى عدة ظواهر مثل التوصيل الالكترونى داخل الفلزات وداخل اللافلزات وبصـــورة

---

[1] Pauli Exclusion Principle

عامة داخل المواد العازلة واشباه الموصلات للكهربية وكذلك فى التفاعلات النووية والطاقة العالية.

من هذا نفهم سبب ان قانون ماكسويل وبولتزمان الاحصائى لايستطيع تفسير كثير من الظواهر الالكترونية (وكذلك الظواهر النووية) . وانه هناك حاجة ماسة الى قانون احصائى جديد بهذا الخصوص . وفى عام (١٩٢٦) استطاع كل من ديراك وفيرمى (كل على حدة) الى استنتاج هذا القانون الاحصائى الذى يحمل اسميهما . والفكرة المرتبطة بهذا القانون يمكن تلخيصها فيما يلى :

اذا تصورنا كمية معينة من " غاز " تشتمل على هذه النوعية من الجسيمات التى تتبع مبدأ باولى للاستبعاد . ولنفرض أن عددها الكلى (N) داخل حيز حجمه (V) فلنفترض أن :

احداثيات الجسيم "رقم" " ١ " عبارة عن q_1 (تكافئ x_1, y_1, z_1)

واحداثيات الجسيم رقم ٢ عبارة عن q_2

و ....

واحداثيات الجسيم رقم (N) عبارة عن q_N

وليكن الدوال الموجية :

$$[\psi_1(q) \quad \psi_2(q) \quad \psi_3(q) \; ..... \; \psi_s(q)]$$

هى الدوال الذاتية[١] (الايجينية) المقابلة للقيم الذاتية[٢] (الايجينية) للطاقـــــــــــــــــــــــــة $[\in_1, \in_2, \in_3, .., \in_s..]$.

وعلى ذلك اذا فرض ان الجزئ رقم (χ) يشغل الحالة الكمية (η_m) . فإن دالتـــه الايجينية نرمز لها بالرمز $(\psi_{\eta m}(q_\chi))$ وعلى ذلك إذا شغل

الجسيم الاول الحالة رقم (η_1)

والجسيم الثانى الحالة رقم (η_2)

و ....

والجسيم رقم N الحالة رقم (η_N)

فان (بفرض أن نوقف "للحظة" مبدأ باولى عن التطبيق) الدالة الايجينيــة الشــاملة للعدد الكلى (N) للجسيمات[٣] تكون عبارة عن حاصل الضرب للدوال الايجينية الفردية:

(الدالة الايجينية الشاملة N)بفرض عدم تطبيق مبدأ باولى فى فترة $= \psi_{\eta 1}(q_1).\psi_{\eta 2}(q_2)..\psi_{\eta N}(q_N)$

(6-48)

وهى تقابل الطاقة $(\in_{tot})$:

$$(\in)_{tot} = \in_1 + \in_2 + \in_3 + .. + \in_N \qquad (6\text{-}49)$$

---

[١] Eigenfunctions

[٢] Eigenvalues

[٣] The N-Particle Eigenfunction

وحيث ان الجسيمات متشابهة فانه لايحدث اى تغير فى مستوى الطاقة (ϵ_{tot}) حتى مع تباديل الجسيمات فيما بين الحالات الكمية المختلفة بترتيبات متعددة (عددها (N!)). معنى ذلك انه بدلا من الدالة الايجينية الشاملة والمعطاه فى معادلة (6-48) سوف يكون هناك ما مجموعه (N!) دالة ايجينية جميعها منتمية لنفس المستوى (ϵ_{tot}) وكل منها بترتيب معين – ولنرمز لها بالرمز

$$(\psi)_p \quad = \quad (\psi)_{\text{الناتجة عن تباديل الدوال الايجينية الفردية}}$$

حيث :

$$(\psi)_p = \psi_{\eta 1}(q_{P1}) \ \ \psi_{\eta 2}(q_{P2}) \ \ \ldots \ \ \psi_{\eta N}(q_{PN}) \qquad (6\text{-}50)$$

ويلاحظ من (6-50) انه فى حالة ما اذا كانت الحالات الكمية $(\eta_1, \ \eta_2, \ldots, \eta_N)$ جميعها مختلفة فيما بينها فإن كل واحدة من مجموع الدوال الناتجة بعدد (N!) سوف تكون مختلفة عن الباقى .

ولنفرض الآن ان الأدلة $(\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_N)$ مقسمة الى مجموعات عددها (q') تحوى اعداد $(N_1, N_2, \ldots, N_{q'})$ تشتمل على التوالى على أدلة متشابهة . وبالطبع مجموع هذه الاعداد $(N_1, N_2, \ldots, N_{q'})$ يجب ان يساوى العدد الكلى N للجسيمات (فى بعض الاحيان يحدث ان تأخذ هذه الاعداد فيما بينها قيم الواحد الصحيح) . ويلاحظ أن :

عدد الدوال الايجينية الشاملة $((\psi)_p)$ مساويا لعدد الطرق التى يتم بها تقسيم العدد الكلى (N) الى المجموعات $(N_1, N_2, \ldots, N_{q'})$ أى أن

$$W = \frac{N!}{N_1! \ \ N_2! \ \ N_3! \ \ldots \ N_{q'}!} \qquad (6\text{-}51)$$

وتبعا لاساسيات فيزياء ميكانيكا الكم فإن اى تجمع خطى من الدوال الايجنية فى معادلة (6-50) – المتصفة بأنها دوال "منتكسة"[1] أو "مفتقده للانتماء" – سوف تكون جميعا مشتركة فى ان كل منها يقابل نفس مستوى الطاقة ($\in_{tot}$) المعطى فى معادلة (6-44) . كذلك فإن ميكانيكا الكم تخبرنا أن هذه التجمعات الناتجة من تباديل احداثيات الجسيمات تنقسم الى فئتين احداهما تتصف بالتماثل بمعنى عدم تغير فى الاشارة الموجبه التى تسبق حاصل الضرب الموجود فى الجانب الايمن من معادلة (6-49) والأخرى تتصف بعدم التماثل بمعنى انه اذا كانت عدد التباديل التى ادت الى الجانب الايمن من معادلة (6-49) فردية فإن الاشارة الموجبة تصبح سالبة واذا حدث ان كانت سالبة تصبح موجبة . واذا كان عدد التباديل هذه زوجية لايصاحب ذلك تغيير فى الاشارة فى الجانب الايمن من المعادلة (6-50) .

ويعبر عن خاصية التماثل بما يلى :

$$(\psi)_{\text{المتصفة بالتماثل}} = \sum_{(p)} \psi_p \qquad (6-52)$$

بينما خاصية عدم التماثل فيعبر عنها بما يسمى "محددة إسليتر"[2]

---

[1] Degenerate

[2] Slater

$$(\psi)_{\text{المتصفة بعدم التماثل}} = \sum_{(p)} \pm \psi_p$$

$$= \begin{vmatrix} \psi_{\eta 1}(q_1) & \psi_{\eta 1}(q_2) & \psi_{\eta 1}(q_3) \dots & \psi_{\eta 1}(q_N) \\ \psi_{\eta 2}(q_1) & \psi_{\eta 2}(q_2) & \psi_{\eta 2}(q_3) \dots & \psi_{\eta 2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\eta N}(q_1) & \psi_{\eta N}(q_2) & \psi_{\eta N}(q_3) \dots & \psi_{\eta N}(q_N) \end{vmatrix} \quad (6\text{-}52)$$

والآن بالرجوع الى مبدأ باولى الذى كنا ارجأنا التحدث فى اطـــاره لفــترة حتـــى يكون موضوع المناقشة اكثرشمولية. فانه يلاحظ لو حدث أن شغلت احدى الحالات الكمية بجسيمين فى نفس الوقت (بمعنى تساوى اثنين من الأدلة ($\eta_1, \eta_2 \dots \eta_N$) يحدث تسـاوى صفين من المحددة (6-53) وبذلك تصبح المحددة نفسها مساوية للصفر .

معنى ذلك ان الجسيمات المتشابهة التى نتعامل معها فى اطـــار نمــوذج فــيرمى وديراك. اى التى تتبع مبدأ باولى لايسمح لاكثر من جسيم واحد ان يشـــغل حالـــة كميـــة محددة .

وبما ان الجسيمات متشابهة فلا يمكن التمييز بين الجسيمات التى تشـــغل مســتوى معين عن التى تشغل مستوى آخر . وعلى ذلك العامل الوحيد الذى يمكن ان يمـــيز بيـــن

المستويات هو عدد السبل (W_j) التى يتم بها توزيع عددا مـــن الجسـيمات (N_j) علـــى المستوى ($\in_i$) فيما بين العدد (g_j) من حالات الكم المتاحة فى هذا المستوى (دائما N_j أقل من g_j) . هذا العدد (W_j) تبعا لمعادلة (6-4) عبارة عن :

$$W_j = \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!} \qquad (6-54)$$

وعلى ذلك فـــإن الاحتماليـــة الديناميكيـــة الحراريـــة (W) لأى مـــن الحـــالات الماكروسكوبية تبعا لنموذج فيرمى وديراك تكون مضروب (W_j) المعطاه فى (6-54) :

$$(W)_{\text{فيرمى وديراك}} = \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)} \qquad (6-55)$$

وكما رأينا اثناء دراستنا لنموذج ماكسويل وبولتزمان فإن التوزيع الموضـــح فـــى معادلة (6-55) الاكثر احتمالا لتواجده هو الذى يجعل (W) و (ln W) اكـــبر مـــايمكن حيث :

$$\ln W = \sum_{j=1}^{\infty}[\ln(g_j!) - \ln(N_j!) - \ln((g_j - N_j)!)]$$

ومرة أخرى باستخدام تقريب استيرلنج [ln n! = n ln n – n] نحصل على :

$$\ln(W)_{\text{فيرمى وديراك}} = \sum_{j=1}^{\infty}[g_j \ln g_j - N_j \ln N_j - (g_j - N_j)\ln(g_j - N_j)] \quad (6-56)$$

مع تحقيق الشرطين كالمعتاد والخاصين بقانون حفظ عدد الجسيمات وقانون حفظ الطاقة :

$$\sum N_j = N$$

$$\sum \epsilon_j N_j = \epsilon_{tot}$$

وباجراء التفاضل بالنسبة للعدد (N_j) على كل من هذه المعادلات الثلاث واتباع اسلوب لاجرانج بنفس النمط الذى قابلناه بخصوص قانون التوزيع الاحصائى لماكسويل وبولتزمان (معادلة (6-43)) نجد أن :

$$\ln \frac{g_j - N_j}{N_j} - \alpha - \beta \epsilon_j = 0$$

$$(N_j) = \frac{g_j}{A' e^{\epsilon_j / kT} + 1} = \frac{g_j}{e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} + 1} \qquad (6-57)$$

حيث عوضنا عن (A') بالكمية $(e^{-\mu/kT})$ ، β بالكمية $(1/kT)$ أى ان متوسط عدد الجسيمات الذى يشغل بعضا من الحالات الكمية المنتمية لمستوى معين عبارة عن :

$$\rho = \frac{N_j}{g_j} = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} + 1} \qquad (6-58)$$

واذا استغنينا الآن عن الدليل (j) – اذ ليس له ضرورة

$$\therefore (\rho)_{\text{فيرمى وديراك}} = (\rho)_{FD} = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \qquad (6-59)$$

ونلاحظ ان $(\rho(\epsilon)_{FD})$ فى معادلة (6-59) دائما اصغر من واحد صحيح ، وهـذا مانتوقعه بالنسبة لجسيمات تتبع مبدأ باولى . ولقد سبق أن رأينا (راجـع صفحـة (٢٤٤)) ان فى حيز الطور (او حيز اعداد الكم (n_x, n_y, n_z) كل وحدة حجم تشتمل علـى حالـة كمية واحدة . ولذلك فان عدد الجسيمات $(dN)_\epsilon = g_I\, d\epsilon_i$ الذى يشغل الحالات الكميـة فى المدى $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$

$$(dN)_\epsilon = \frac{2\pi dV}{h^3}.(2m)^{3/2}.\frac{\sqrt{\epsilon}d\epsilon}{Ae^{\epsilon/kT} + 1} \qquad (6-60)$$

وهو قانون توزيع الجسيمات تبعا لطاقاتها فى اطار الميكانيكا الاحصائية لفـيرمى وديراك والذى يحل محل قانون ماكسويل وبولتزمان حيث أننا نتحدث هنا عن جسـيمات تتبع مبدأ باولى وبالتالى يجب ان نتعامل معها فى اطار نموذج فيرمى وديراك الاحصـائى الكمى وليس الاطار التقليدى .

(جـ) القانون الاحصائى لبوز وأينشتاين :

أهم مايميز نموذج بوز واينشـــتاين (١٩٢٤) الاحصـــائى هـــو ان كـــل توزيـــع للجسيمات له ثقل احصائى يساوى الوحدة إذ أنه يتم تحديـــد التوزيـــع بعـــدد الجســـيمات الموجودة فى كل حالة كمية على التتابع الأولى ثم الثانية . ولقد سبق ان رأينا عـــدد تلـــك الحالات الكمية المرتبطة بطاقة الحركة الانتقالية للجسيمات عبارة عن (معادلة (6-47)):

$$g_i d\in_i = \frac{2\pi V}{h^3}.(2m)^{3/2}.(\in_i)^{1/2} d\in_i \qquad (6-47)$$

ويلاحظ فى هذه العلاقة ان (g_i) – عدد الحالات الكمية فى وحدة "شريط الطاقـــة ($\in_i$) – كلما كبر حجم الوعاء كلما كبر هذا العدد حتى تصبح الحالات الكميـــة متصلـــة عندما تصبح الحجوم بمقياس ماكروسكوبى . فى اطار هذه الحقيقة يمكـــن تقســـيم مـــدى الطاقة ($\in$) الى فترات (شرائط) صغيرة : من (صفر الى $\in_1$) و ($\in_1$ الـــى $\in_2$) و ... و (من $\in_i$ الى $\in_{i+1}$) – مع ملاحظة عدم ضرورة تساوى هذه الفترات المهم انها تكـــون صغيرة بدرجة كافية حتى يمكن التعامل معها باسلوب تفاضلى وفى نفس الوقـــت متســـعة اتساعا كافيا لتشتمل على عدد كبير من الحالات الكمية حتى يصبح سهل التعـــامل معـــها احصائيا .

لنفرض الآن أن :

عدد الجسيمات التى فى المدى (صفر ← $\in_1$) = N_1

عدد الجسيمات التى فى المدى ($\in_1$ ← $\in_2$) = N_2

... ...

عدد الجسيمات التى فى المدى ($\in_{i-1}$ ← $\in_i$) = N_i

ونود ان نعرف عدد السبل التى يمكن بها توزيع الجسيمات بين الحـــالات الكميـــة المتاحة حسب النمط المذكور $(N_1, N_2, .., N_I, ..)$. أولا تحســـب عـــدد الســـبل (W_i) لتوزيع الجسيمات (N_i) على مجموعة الحالات الكمية المتاحة (g_i) فى المدى $(\epsilon_{i-1}$ الـــى ϵ_i) ولنفرض ان عدد الجسيمات الذى يشغل الحالة الكمية الاولى من (g_i) هو y_1 وعدد الجسيمات الذى يشغل الحالة الكمية الثانية من (g_i) هو y_2 وهكذا . فيكون مجمـــــــوع $(y_1 + y_2 + \dots + y_I = N_I)$.

وحيث ان فى كل مرة من هذه الاشغالات نبدأ بفهرس معين ويقـــابل عـــدد مـــن الحالات الكمية (g_i) وفى نفس الوقت يقابل ما مجموعه $(N_i - 1)$ من الجسيمات (خـــلاف الجسيم الاول الذى يتحدد بالفهرس (i) بداية . إذا عدد السبل (W_i) التى يمكن بها توزيـــع (N_i) جسيم على (g_i) حالة كمية هو $(N_i + g_i - 1)!$ ولكن حيث ان هـــذه الجســيمات (N_i) لايوجد مايميزها عن بعضها علاوة على تساوى احتمالية شغل اى حالة كميـــة . أى هناك عدد $((g_i - 1)!)$ من الفرص ان تكون شاغرة . إذا :

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \qquad (6-61)$$

وبذلك يكون العدد الكلى (W) للطرق التى يتم بـــها التوزيـــع المفتـــــــــرض $(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$ كاملا لجميع الجسيمات (N) هو :

$$W = \left(\frac{(N_1 + g_1 - 1)!}{N_1!(g_1 - 1)!}\right).\left(\frac{(N_2 + g_2 - 1)!}{N_2!(g_2 - 1)!}\right)\dots\left(\frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}\right) \qquad (6-62)$$

ويكون اكبر التوزيعات احتمالية هو الذى يتميز بأن (W) وبالتالى $(\ln W)$ اكبر مايمكن . هذا مع تحقيق شرط ثبوت العدد الكلى للجسيمات $(\sum N_i = N)$ وشرط ثبوت الطاقة الكلية للمجموعة الفيزيائية التى نتحدث عنها $(\sum N_i \in_i = \in_{tot})$. وحيث ان N_i كبيرة العدد (وفى المعتاد $g_i >> N_i$) فسوف نفترض ان $(g_i - 1) = g_i$ ، $(N_i + g_i = (N_i + g_i - 1)$ حتى تصبح $(\ln W)$ اسهل فى التعامل رياضيا (دون اى خطأ يغير فى المفاهيم الفيزيائية) على النحو التالى :

$$\ln W = \sum_{i=1}^{\infty}[\ln(N_i + g_i) - \ln N_i - \ln g_i] \qquad (6-63)$$

ومرة اخرى باستخدام تقريب استيرلنج تصبح $(\ln W)$ كما يلى :

$$\ln W = \sum [(N_i + g_i) \ln (N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i] \quad (6-64)$$

وفى حالة ماتكون $(\ln W)$ اكبر ما يمكن تصبح تفاضليتها $(d \ln W/\partial N_i)$ بالنسبة للعدد N_i مساوية للصفر :

$$\begin{aligned} 0 &= \sum[(N_i + g_i).\frac{1}{(N_i + g_i)}\partial N_i + \ln(N_i + g_i)\partial N_i \\ &\quad - N_i \frac{1}{N_i}\partial N_i - \ln N_i \partial N_i - 0] \\ &= \sum[\ln(N_i + g_i) - \ln N_i]\partial N_i \qquad (6-65) \end{aligned}$$

كما أن :

$$0 = \sum \alpha \, dN_I \qquad (6-66)$$

$$0 = \sum \beta \in_i \partial N_i \qquad (6\text{-}67)$$

وبطرح معادلتى (6-66) ,(6-67) من معادلة (6-65) :

$$\therefore \ln (N_i + g_i) - \ln N_i - \alpha - \beta \in_I = 0$$

$$\therefore \ln \frac{N_i + g_i}{N_i} = \alpha + \beta \in_i$$

$$\therefore N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \in_i} - 1} = \frac{g_i}{A' e^{\beta \in_i} - 1} \qquad (6\text{-}68)$$

نعوض عن $A' = e^{-\mu/kT}$ حيث μ دالة الجهد الديناميكى الحرارى الكيميائى

$\beta = (1/kT)$

معادلة (6-68) عبارة عن قانون بوز واينشتاين للتوزيع الاحصائى للجسيمات التى لاتتبع مبدأ باولى (اى ان الحركة المغزلية لها تقابل (h (0, 1, 2, 3)) على الحالات الكمية المتاحة فى حالة الاتزان الديناميكى الحرارى لمجموعة درجة حرارتها (T) كلفن.

مثـال (٦-١):

احد ارفف مكتبه عليه عشرة كتب عبارة عن ٥ نسخ من كتاب للفيزياء وثلاث نسخ من كتاب للكيمياء ونسختين من كتاب للرياضيات . احسب عدد السبل التى يمكن بها ترتيب هذه الكتب دون تكرار الترتيب .

الحـــــــل :

عدد السبل هو W

$$W = \frac{N!}{N_1!\ N_2!\ N_3!} = \frac{10!}{5!\ 3!\ 2!} = 2520$$

مثـــال (٦-٢):

لنفرض انه فى لحظة ما تم القاء ثلاثة من زهر لعبة الطاولة معا على منضـــدة . احسب الاحتمالية (P) إنها جميعا تستقر مع ظهور الوجه الذى عليه "الرقم ١" فـــى كـــل منها .

الحـــــــل :

عدد قطع الزهر (N)	=	3
احتمالية ظهور احد الاوجه الستة برقمه لكل زهر	=	$^1/_6$
عدد المرات التى يستقر فيها العدد "١" للظهور (t_1)	=	3
عدد المرات التى يستقر فيها كل من الاعداد الاخرى	=	صفر

إذا عدد التباديل (P_{er}) التى يتم بها ظهور الرقم "١"

$$P_{er} = \frac{3!}{3!\ 0!\ 0!\ 0!\ 0!\ 0!} = 1$$

واحتمالية ظهور الثلاث قطع من الزهر بالرقم "١" معا :

$$P = (1).(\frac{1}{6})^3.(\frac{1}{6})^0.(\frac{1}{6})^0.(\frac{1}{6})^0.(\frac{1}{6})^0.(\frac{1}{6})^0 = \frac{1}{216}$$

مثـــال (٦-٣):

استنتج تقريب استيرلنج .

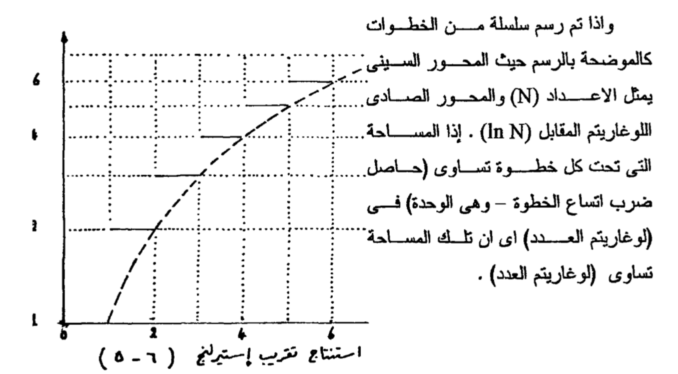
الحـــــــل :

بما أن

$$N! = N(N-1)\,(N-2)\,...\,(3).(2).(1)$$

$$\therefore \ln(N!) = \ln N + \ln(N-1) + \ln(N-2)\,...\,+ \ln 3 + \ln 2$$

واذا تم رسم سلسلة مـــن الخطــوات كالموضحة بالرسم حيث المحــور الســينى يمثل الاعـــداد (N) والمحــور الصــادى اللوغاريتم المقابل (ln N) . إذا المســـاحة التى تحت كل خطـــوة تســاوى (حــاصل ضرب اتساع الخطوة – وهى الوحدة) فـــى (لوغاريتم العـــدد) اى ان تلــك المســاحة تساوى (لوغاريتم العدد) .



استنتاج تقريب إستيرلنج (٦-٥)

وبذلك تكون المساحة الكلية تحت المنحنى عبارة عن مجموع لوغاريتمات الاعـداد المتتالية أى تساوى الجانب الايمن من المعادلة أعلاه إذا تساوى الجانب الايسر منها وهـو . (ln (N!))

$$\therefore\ \ln(N!) = \int_1^N \ln N\,dN = [(\ln N).N - \int N\,d\ln N]_1^N$$

$$= [N.\ln N]_1^N - \int_1^N N.(\frac{1}{N})dN = N\ln N - \int_1^N dN$$

$$= N\ln N - N + 1 \approx N\ln N - N$$

مثـــال (٦-٤):

مطلوب مقارنة القوانين الاحصائيـــة الثلاثـــة : لماكســـويل وبولتزمـــان (MB) ولفيرمى وديراك (FD) ولبوز واينشتاين (BE) وذلك عند ترتيب خمسة جسيمات غـــير مميزة عن بعضها ثلاثة منها فى المستوى ($\in_1$) بدرجة عدم انتماء ($g_1 = 3$) واثنتان فـــى المستوى ($\in_2$) بدرجة عدم انتماء ($g_2 = 2$) .

الحـــــل :

$$(W)_{MB} = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = (\frac{3^3}{3!}).(\frac{2^2}{2!}) = 9$$

$$(W)_{FD} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} = (\frac{3!}{3!(3-3)!}).(\frac{2!}{2!(2-2!)!}) = 1$$

$$(W)_{BE} = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} = (\frac{(3+3-1)!}{3!(3-1)!}).(\frac{(2+2-1)!}{2!(2-1)!} = 30$$

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب السابع

نماذج لبعض تطبيقات القوانين الاحصائية الكمية

Few Representative Applications of The Quantum Statistical Laws

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب السابع

نماذج لبعض تطبيقات القوانين

الاحصائية الكمية

(أ) تطبيقات خاصة بالقانون الاحصائى لماكسويل وبولتزمان :

سبق ان درسنا علاقة دالة بولتزمـــــان للتجــزئ $(Z(1/kT))$ = $(Z(\beta)$ بدالـــة الانتروبيا (S) وذلك بغرض التعرف على المعنى الفيزيائى لكل مـــن معـــاملى لاجرانـــج (α), (β) اثناء مناقشتنا لقانون ماكسويل وبولتزمان .

ونود الآن ان نستكمل دراسة بعض المفاهيم الخاصة بهذه الدالة $(Z(\beta))$ وعلاقتها بالدوال الديناميكية الحرارية الأخرى بجانب المفهوم الاحصائى للشغل المبـــذول والطاقـــة الحرارية المرتبطين بالقانون الاول للديناميكا الحرارية .

(١) دالة بولتزمان $(Z(\beta))$ لغاز مثالى جزيئاته آحادية الذرة :

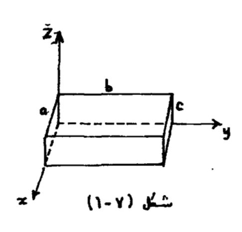
سبق لنا فى الباب السادس تعريف دالة بولتزمان $(Z(\beta))$ بالمعادلة التالية(6-34):

$$Z = \sum_{\text{مستويات الطاقة}} g_i \cdot e^{\beta \epsilon i} \qquad (6\text{-}34)$$

حيث $(\beta = (1/kT))$.

حيث تتم عملية الجمع على كل مستويات الطاقة التى يتحقـــق بـــها الشـــــرط ($N_j \in_j = \in_{tot}$) . ونحصل على نفس النتيجة اذا تمت عملية الجمع علـــى كـــل الحـــالات الكمية المتاحة والتى ينتمى كل منها لمستوى طاقة معين بمعنى أن :

$$Z \underset{\text{الحالات الكمية}}{=} \sum \quad g_j\, e^{-\in j/kT} \qquad (6\text{-}34')$$



شكل (٧-١)

والآن لو تصورنا ان كمية معينة مـــن غاز مثالى (عدد الجزيئات N) فى وعـــاء حجمه ($V = a.b.c$) على امتداد الاحداثيات الثلاثة كما هو موضـــح بالشـــكل . وكمـــا درسنا فى الباب السادس ايضا فإن مســـتوى الطاقة ($\in_i$) المقابل لأعـــداد الكـــــــم (n_x, n_y, n_z) – حيث يلزم تحقيق الشـــرط عبارة عن – (($2\ a.p_x = n_x.h$) و ($2\ b.p_y = n_y.h$) و ($2\ c.p_z = n_z.h$)) :

$$\in_i = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right] \qquad (7\text{-}1)$$

وبالتعويض من معادلة (7-1) فى معادلة (6-34) عن ($\in_i$) نجد أن :

$$Z = \sum \exp[-(\frac{h^2}{8mkT}).(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2})]$$

$$= [\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-(h^2 n_x^2/8mkTa^2)}].[\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-(h^2 n_y^2/8mkTb^2)}].$$

$$.[\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-(h^2 n_z^2/8mkTc^2)}] \quad (7-2)$$

وكما رأينا من قبل فإن اعداد الكم (n_x, n_y, n_z) كبير للغاية (راجع صفحة٢٤٢) لدرجة ان تغير أى منها بمقدار الوحدة يؤدى الى تغير طفيف للغاية فى قيمة الطاقة $(\in_i)$ لذلك يمكننا مرة أخرى استبدال عمليات الجمع فى معادلة (7-2) بعمليات تكامل كما يلى:

$$(Z)_{trans.} = (Z)_{\text{طاقة حركة الجزئ الانتقالية}} = [\int_0^{\infty} e^{-(h^2 n_x^2/8mkTa^2)} dn_x] x$$

$$x[\int_0^{\infty} e^{-(h^2 n_y^2/8mkTb^2)} dn_y] x [\int_0^{\infty} e^{-(h^2 n_z^2/8mkTc^2)} dn_z] \quad (7-3)$$

وبما أن

$$\int_0^{\infty} e^{\alpha q^2} dq = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (7-4)$$

$$\therefore (Z)_{trans.} = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{8\pi mkTa^2}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\left[\frac{1}{2}\left(\frac{2\pi mkTb^2}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\left[\frac{1}{2}\left(\frac{2\pi mkTc^2}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

$$= V.\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad (7-5)$$

وسوف يقابلنا كثيرا فيما بعد لوغاريتم هذه الدالة وهو عبارة عن :

$$\ln Z\left(\frac{1}{kT}\right) = \ln V + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right) + \frac{3}{2}\ln T \qquad (7-6)$$

ونلاحظ فى معادلة (7-5) ان $(Z)_{trans.}$ – أو للسهولة $(Z(\beta))$ – ترمـــز لدالـــة بولتزمان لجسيم واحد بخصوص طاقة حركته الانتقالية .

أما دالة بولتزمان ($\mathcal{Z}$) لمجموعة كاملة تشتمل على عدد (N) من الجسيمات الغير مميزة عن بعضها ومتشابهة فتعطى بالعلاقة التالية :

$$\mathcal{Z} = \frac{Z_1 . Z_2 .....Z_N}{N!} = \frac{Z^N}{N!} \qquad (7-7)$$

وهذا يعنى أن :

$$\ln Z = N \ln Z - \ln N! = N \ln Z - (N \ln N - N)$$

$$= N [\ln V + {}^3/_2 \ln (2 \pi mk/h^2) + {}^3/_2 \ln T - \ln N + 1] \quad (7\text{-}8)$$

(٢) دالة بولتزمان ($Z(\beta)$) وقانون ماكسويل لتوزيع السرعات :

القانون الاحصائى (فى اطار فيزياء ميكانيكا الكم) لماكسويل وبولتزمان والموضح فى معادلة (6-43) يعطينا المتوسط ($N_i/g_i = N_\epsilon/g_\epsilon$) لاشغال الحالات الكمية المتاحة بواسطة العدد ($N_i = N_\epsilon$) من الجزيئات التى لكل منها الطاقة المحددة ($g_i = g_\epsilon$) : ($\epsilon_i = \epsilon$)

$$N_\epsilon = N.\frac{g_\epsilon}{Z_{trans.}}.e^{-\epsilon/kT} = N.\frac{g_\epsilon}{Z}e^{-\epsilon/kT}$$

وبمفاضلة هذا التعبير بالنسبة لعدد الحالات الكمية :

$$dN_\epsilon = N\frac{dg_\epsilon}{Z}e^{-\epsilon/kT} = \frac{N}{Z}.(\frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}.\sqrt{\epsilon}.d\,\epsilon) \qquad (7\text{-}9)$$

حيث عوضنا عن ($dg_\epsilon \equiv g_{\epsilon i} d\epsilon_i$) من معادلة (6-47) وهو عدد حالات الكم المتاحة للجزيئات التى تقع سرعاتها فى المدى ($\epsilon, d\epsilon + \epsilon$) ونلاحظ ان معادلة (7-9) تقابل معادلة (2-39) التى تم الوصول اليها بإسلوب التحليل الرياضى الميكانيكى التقليدى الذى أوضحه ماكسويل .

(٣) دالة بولتزمان (Z(β)) ومبدأ التجزئ المتساو للطاقة :

اثناء مناقشة النظرية الجزيئية للغازات المثالية افترض ان لكل واحدة من درجـات الحرية المرتبطة بالحركة الانتقالية للجزئ نصيب متساو ($^1/_2$. kT) من طاقة الحركـــة ($^1/_2\ mv^2$) . وفى نفس الوقت لم تستطع هذه النظرية ان تتحدث عـــن درجـات الحريـــة المرتبطة بالحركات الدورانية والتذبذبية للجزئ (إن وجدت) وكل مـــا أتيـــح عملـــه هـــو افتراض ان كل درجة حريه بصورة عامة لها نفس النصيب ($^1/_2$. kT) مثل ما حدث فى حالة الحركة الانتقالية .

أما اساسيات الديناميكا الحرارية الاحصائية فتوضح لنا كيفية التعامل مـــع جميـــع النوعيات من الحركة الجزيئية حيث تشتمل طاقة حركته (∈) على جزئيات مختلفـــة كمـــا يلى :

$$(\in)_{\text{الجزئ الواحد}} \equiv \in = (\in)_{\text{حركة انتقالية}} + (\in)_{\text{حركة دورانية}} + (\in)_{\text{حركة تذبذبية}}$$

$$= (\in)_{trans} + (\in)_{rot} + (\in)_{vib} \qquad (7\text{-}10)$$

مع امكانية ان تشتمل كل من هذه النوعيات على اكثر من درجة حريـــة. ولذلـــك نعبر عن طاقة حركة الجزئ (∈) بأنها مجموع لحدود مستقلة وان كل حد منها يختـــص بدرجة حرية معينة (q_i) :

$$\in = (\in_{q_1}) + (\in_{q_2}) + ... + (\in_{q_f}) \qquad (7\text{-}11)$$

مع افتراض ان العدد الكلى لدرجات الحرية لجزيئات الغاز الذى نتدارسه عبـــارة عن (f) . فاذا ما عبرنا عن كل حد $(\in)_{q_i}$ فى معادلة (7-11) بالصورة ($b_iB_i^2$) تصبـــح كما يلى :

$$\in \quad = \quad b_1B_1^2 + b_2B_2^2 + ... + b_fB_f^2 \qquad (7\text{-}12)$$

وبالتعويض عن $(\in)$ فى معادلة (6-34') مع استبدال عمليات الجمـــع بعمليــات التكامل على نمط ما حدث فى معادلة (7-3) نحصل على :

$$Z = \left(\int_{o}^{\infty} e^{-b_1 B_1^2 / kT} dB\right)\left(\int_{o}^{\infty} e^{-b_2 B_2^2 / kT} dB_2\right) \ldots \left(\int_{o}^{\infty} e^{-b_f B_f^2 / kT} dB_f\right) \quad (7-13)$$

وبوضع

$$\frac{B_i^2}{kT} = C_i^2 \quad , \quad C_i = \frac{B_i}{\sqrt{kT}} \quad , \quad dC_i = \frac{dB_i}{\sqrt{kT}}$$

يمكننا الحصول على مايلى :

$$\int_{o}^{\infty} e^{-b_i B_i^2 / kT} dB_i = \sqrt{kT} \left[e^{-b_i C_i^2} dC_i \right]$$

$$= \sqrt{kT} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b_i}} \right]$$

$$= \sqrt{kT} \left[L_i \right] \quad (7-14)$$

حيث (L_i) لا يشتمل على درجة الحرارة . وبالتعويض فى معادلة (7-13) :

$$\therefore\ Z = (\sqrt{kT}.L_1).(\sqrt{kT}.L_2)...(\sqrt{kT}.L_f)$$

$$= (kT)^{f/2}.(L_1.L_2..L_f) \qquad (7-15)$$

$$\therefore\ \ln Z = \left[(\frac{f}{2}).\ln(kT)\right] + \left(\ln L_1 + \ln L_2 + ... + \ln L_f\right)$$

$$\therefore\ \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \left[(\frac{f}{2}).(\frac{1}{kT}).(k)\right] + \left(0 + 0 + ... + 0\right) = \frac{f}{2T}$$

$$\therefore\ U = NkT^2(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}) = f.(\frac{1}{2}kT) \qquad (7-16)$$

حيث عوضنا عن الطاقة الداخلية للغاز (U) من معادلة (7-18) في الصفحة القادمة.

$$\therefore\ \bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = f(\frac{1}{2}kT) \qquad (7-17)$$

وهى النتيجة التى استخدمناها دون اثبات اثناء مناقشتنا موضوع الحرارة النوعية مع ثبوت الحجم (راجع صفحة (١٠٨)).

(٤) حساب الدوال الديناميكية الحرارية بدلالة $(Z(\beta))$:

نبدأ بدالتين سبق لنا الاشارة لهما فى الباب السادس . وهما (U), (S) .

- **حساب الطاقة الداخلية بمعلومية $(Z(\beta))$:**

تبعا لمعادلة (6-36) فإن الطاقة الداخلية للغاز عبارة عن :

$$U = \frac{N}{Z} \sum \epsilon_i \; e^{-\epsilon_i / kT} \qquad (6-36')$$

وبمفاضلة معادلة (6-34) بالنسبة لدرجة الحرارة :

$$, \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{kT^2} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i / kT}$$

$$\therefore U = \frac{NkT^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V,N} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{N,V} \qquad (7-18)$$

(وهى النتيجة التى استخدمناها فى الصفحة السابقة).

وفى ضوء أن (من معادلة (7-6) للغاز المثالى :

$$(\partial \ln Z/\partial T)_{N,V} \qquad \left(= \frac{3}{2T}\right)$$

$$\therefore \; U = {}^3/_2 \, NkT = \quad \left(\frac{3}{2}\right) RT \qquad (7-18')$$

- حساب دالة ضباطة التغير – الانتروبيا (S) – بمعلومية (Z(β)) :

كما رأينا قبل ذلك (راجع صفحة (٢٣٨) معادلة (6-37) وكذلك صفحة (٢٦٦) معادلة (7-8):

$$S = Nk \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk$$

$$\therefore \quad S = Nk\left[\frac{3}{2}\ln T + \ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right) + \frac{5}{2}\right] \qquad (7-19)$$

وهذه المعادلة تسمى باسم معادلة ساكور[١] وتترود[٢] (١٩١٣) ويمكن اعتبار الجزء $(^3/_2 \ln (2\pi mk/h^2) + {}^5/_2 Nk)$ فيها انه يمثل مايسمى بعتبة الانتروبيا (S_o) للمجموعة التى نتدارسها .

- حساب دالة الطاقة الحرة لهلمهولتز (F) بمعلومية (Z(β)) :

$$\because F = U - TS \qquad (5-17)$$

$$\therefore F = U - T\left(Nk \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk\right)$$

$$= -kT\left(N \ln \frac{Z}{N} + N\right) \qquad (7-20)$$

ومن ذلك يمكن ايضا حساب دالة الطاقة الحرة لجيبز (G) وكذلك دالة الجهد الديناميكى الحرارى الكيميائى (μ) .

---

١ Sakur

٢ Tetrode

- حساب دالة الضغط (P) :

من معادلة (5-18) :

$$dF = -PdV - SdT$$

$$\therefore P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} \qquad (7-21)$$

وهى تقابل المعادلة العامة للغازات (معادلة (1-1)) .

(٥) التفسير الاحصائى للشغل المبذول والطاقة الحرارية المتبادلة :

من معادلة (6-45)

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} n_i^2$$

نلاحظ انه بتثبيت (n_i^2) فإن الطاقة (ϵ_I) تعتمد فقط على حجم الوعاء :

$$\ln \epsilon_i = \left[\ln\left(\frac{h^2}{8m}\right) + \ln n_i^2\right] - \frac{2}{3}\ln V$$

ويمكننا التعبير عن تأثير تغير الحجم (V) بمقدار صغير على الطاقـــة بـــإجراء التفاضل على هذه المعادلة :

$$\frac{1}{\epsilon_i} d\epsilon_i = [0+0] - \frac{2}{3}\frac{1}{V} dV$$

$$\frac{d\epsilon_i}{\epsilon_i} = -\frac{2}{3}\frac{dV}{V}, d\epsilon_i = -\frac{2}{3}\epsilon_i \frac{dV}{V} \qquad (7-22)$$

وبضرب كلا من جانبى معادلة (7-22) فى (N_i)

$$\therefore N_i d\epsilon_i = -\frac{2}{3}\frac{N_i \epsilon_i}{V} dV$$

$$\therefore \sum N_i d\epsilon_i = -\frac{2}{3}\frac{\sum N_i \epsilon_i}{V} dV = -\frac{2}{3}\frac{U}{V}.dV$$

$$= -\frac{2}{3V}.(\frac{3}{2}NkT).dV$$

$$= -PdV \qquad (7-23)$$

وهذه النتيجة (معادلة (7-23) يمكن ان نفسرها على ان التغير التفـــاضلى (dV) فى حجم الوعاء الذى يشغله الغاز يتسبب فى تغير مستويات طاقات الجزيئات دون تغـــير فى عدد الجزيئات (N_i) التى تشغل هذه المستويات . من ناحية أخرى عند تغـــير العــدد (N_i) مع ثبوت (ϵ_i) فإن :

$$d(\ln w) = \frac{1}{kT} \sum \epsilon_i \; dN_i$$

ولكن $(S = k \ln (w))$.

$$\therefore \; dS = \frac{1}{T} \sum \epsilon_i \; dN_i$$

$$\therefore \; \sum \epsilon_i \; dN_i = TdS = dQ \qquad (7 - 24)$$

أى أن اكتساب طاقة حرارية (dQ) يصاحبها تغير فى اعداد الجزيئات التى تشغل مستويات الطاقة دون تغير فى هذه المستويات نفسها .

وعلى ذلك يمكننا اعادة التعبير عن القانون الأول للديناميكا الحرارية فى صـــورة توضح التقابل بين وجهة النظر الميكروسكوبية (الاحصائية) ووجهة النظر الماكروسـكوبية التى سبق ان اشير اليه فى الباب الاول كما يلى :

$$dU = (dQ - dW) = T.dS - P.dV = (\sum \epsilon_i \, dN_i) - (\sum N_i \, d\epsilon_i) \qquad (7\text{-}25)$$

(٦) دالة التجزئ لغاز كل من جزيئاته ثنائى الذرة :

سبق أن اشرنا ان الجزيئات ثنائية الذرة تتميز بامكانية التحرك باسلوبين آخريـــن بجانب حركتها الانتقالية وهى الحركة الدورانيـــة والحركـــة التذبذبيـــة . وعلـــى فـــرض

استقلالية كل نوعية من هذه الحركات عن بعضها يمكننا التعبير عن الحرارة النوعية الجزيئية لمثل هذا الغاز على انها مجموع الحرارات النوعية المرتبطة بكل نوعية بمعنى:

$$C_V = (C_V)_{(trans.)\text{للحركة الانتقالية}} + (C_V)_{(rot.)\text{للحركة الدورانية}} + (C_V)_{(vib.)\text{للحركة التذبذبية}} \qquad (7\text{-}26)$$

بينما دالة بولتزمان لجزئ مثل هذا الغاز عبارة عن :

$$(Z)_{\text{جزئ ثنائى الذرة}} = (Z)_{tran.} \cdot (Z)_{rot.} \cdot (Z)_{vib.} \qquad (7\text{-}27)$$

وكما فى حالة جزيئات الغاز آحادية الذرة فإن :

$$(Z)_{tran.} = V\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (7-5)$$

أما $(Z)_{rot}$, $(Z)_{vib}$ فيلاحظ مايلى :

بالنسبة للدالة $(Z)_{rot}$ فتعرف كما يلى :

$$(Z)_{rot} = \sum (2j+1) e^{-(j(j+1))/(8\pi^2 IkT)} \qquad (7-28)$$

حيث $(h/2\pi)$. $(j\,(j+1))$ عبارة عن كمية الحركة الدورانية تبعا لمبادئ فيزيـاء الكم ، I عزم القصور الذاتى للجزئ (ثنائى الذرة هنا) . ويلاحظ ان عـدد حـالات الكـم المقابلة لعدد الكم j عبارة عن $(2\,j+1)$ – وذلك ايضا تبعا لأساسيات فيزيـاء ميكانيكـا الكم . وفى المعتاد يرمز للكمية $(h^2 / 8\,\pi^2\,Ik)$ بالرمز (θ_r أو θ_{rot}) .

ويمكننا تقريب الجانب الايمن من معادلة (7-28) بحيـــث ان المعادلـــة تصبـــح بالصورة التالية :

$$(Z)_{rot.} = \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-j(j+1)\theta_r/T} \qquad (7\text{-}28')$$

$$,(Z)_{rot.} = 1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 7e^{-12\theta_r/T} \qquad (7\text{-}29)$$

وبذلك يكون الحد الاول من هذه السلسلة هو الذى يعنينا عند درجـــات الحـــرارة المنخفضة ($T << \theta_r$) مع اهمال باقى الحدود . عندئذ

$$(Z)_{rot} = 1 \quad , \quad (T << \theta_r) \qquad (7\text{-}30)$$

كما ان الطاقة الداخلية المقابلة (U_{rot}) – راجع معادلة (7-18) – تساوى صفرا . ولذلك تهمل مشاركة الحركة الدورانية للجزئ عند درجات الحرارة المنخفضة .

أما عند درجات الحرارة المرتفعة ($T >> \theta_r$) يمكن استبدال عملية الجمـــع فـــى معادلة ('7-28) بعملية تكامل :

$$(Z)_{rot} = \int_{o}^{\infty}(2j+1)e^{-j(j+1)\theta_r/T}dj \qquad (T << \theta_r)$$

$$\therefore (Z)_{rot} = T/2\theta_r \qquad \text{(للجزئ المتصف بالتماثل)} \qquad (7\text{-}31)$$

$$, (Z)_{rot} = T/\theta_r \qquad \text{(للجزئ الغير متصف بالتماثل)} \qquad (7\text{-}32)$$

$$\therefore (U)_{rot} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial T}\right) = NkT \qquad (T >> \theta_r) \quad (7-33)$$

أما بالنسبة للحركة التذبذبية فتدلنا مبادئ ميكانيكا الكم ان طاقة الحركة المقابلة لــها ($\in_{vib}$) تعطى بالعلاقة التالية :

$$(\in)_{\text{حركة تذبذبية}} = \in_{vib} = (n + ½)\, h\nu \qquad (7-34)$$

حيث (h) ثابت بلانك ، عدد الكم (n) ويأخذ القيم (0, 1, 2, ...) وبذلك فإن دالــة بولتزمان (Z_{vib}) المقابلة للحركة التذبذبية تأخذ الصورة التالية :

$$(Z_{vib}) = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} \qquad (7-35)$$

ويمكننا تقريب السلسلة ونعبر عنها بحيث (Z_{vib}) تصبح كالتالى :

$$(Z)_{vib} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \qquad (7-35)$$

$$\therefore U_{vib} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln Z_{vib})$$

$$= Nh\nu \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] \qquad (7-36)$$

وبذلك نستطيع ان نعبر عن دالة بولتزمان للجزئ ثنائى الذرة كما يلى :

$$(Z)_{\text{جزئ ثنائى الذرة}} = \left[V\left(\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \cdot \left[\frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \right] \cdot \left[\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right] \qquad (7-37)$$

مثـــال (٧-١):

اذا فرض أن جزيئات غاز النيتروجين تتصف بما يلى :

$$\left(\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}\right) = 2.86 \quad , \quad \frac{h\nu}{k} = 3340$$

احسب Z وكذلك الخصائص الديناميكية الحرارية التالية للجرام الجزيئى من هـــذا الغاز :

(أ) دالة الطاقة الداخلية (ب) دالة الانثالبى

(جـ) دالة هلمهولتز (د) دالة الانتروبيا .

الحـــــل :

دالة التجزئ للجسيم الواحد الخاصة بالحركة الانتقالية :

$$Z_{tran.} = V(\frac{2\pi kTm}{h^2})^{3/2}$$

$$= 22.4 \times 10^{-3}\left(\frac{(6.28).(1.38x10^{-23}).(300).(4.65)}{44x10^{-68}}\right)^{3/2}$$

$$= 22.4 \times 10^{-3} \left((2.75)^3 \times 10^{135} \right)^{\frac{1}{2}} = 3.23 \times 10^{66}$$

ودالة التجزئ للجسيم الواحد الخاصة بالحركة الدورانية :

$$Z_{rot} = \frac{8\pi^2 IkT}{(2).h^2} = 52.4$$

ودالة التجزئ للجسيم الواحد الخاصة بالحركة التذبذبية :

$$Z_{vib} = \frac{e^{-h\nu/kT}}{1-e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-5.5}}{1-e^{-11.1}} \sim 0.0008$$

(أ) الطاقة الداخلية لجرام جزيئى واحد :

$$(U)_{\text{جرام جزيئى واحد}} = \frac{3}{2}R + RT + \frac{Rh\nu}{k}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}\right)$$

$$= \left(\frac{5}{2}\right)(8.31)(300) + (8.31)(3340)\left(\frac{1}{2} + 0\right)$$

$$= 14.4 \times 10^3 \qquad J/(gm.mole)$$

(ب) دالة الانثالبى لجرام جزيئى واحد :

$$H_{\text{جرام جزيئى واحد}} = U_{\text{جرام جزيئى واحد}} + RT = 14.7 \times 10^3 \quad J/(gm.mole)$$

(جـ) دالة هلمهولتز لجرام جزيئى واحد :

$$(F)_{\text{جرام جزيئى واحد}} = -RT\left(\ln \frac{Z_{tran.}}{N_{av}} + \ln Z_{rot} + \ln Z_{vib} + 1\right)$$

$$= -(8.31)(300)(70.5 + 2.3 \log 52.4 + 0 + 1)$$

$$= -1.88 \times 10^5 \quad J.$$

(د) دالة الانتروبيا لجرام جزيئى واحد :

$$S_{trans} = R(\frac{5}{2} + \ln \frac{Z_{tran.}}{N_{av}})$$
$$= 8.31\,(2.5 + 70.5) = 606.6$$
$$S_{rot} = R\,(1 + \ln Z_{rot})$$
$$= (8.31)\,(1 + 2.3 \log 52.4) = 41.1$$
$$S_{vib} = R\left[\frac{(h\nu/kT)}{e^{h\nu/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT})\right] = 0.19$$
$$S_{الكلية} = 606.6 + 41.1 + 0.19 = 647.9 \quad J/(gm.mole)\,{}^{\circ}K$$

مثـــال (٧-٢):

احسب النسبة بين ما يعرف بالطول الموجى الحـــرارى لجـــزئ غـــاز مـــا (λ_h) والطول الموجى لموجة دى برولى المصاحبة لهذا الجزئ عندما يتحرك بطاقـــــة حركـــة انتقالية (3 kT/2) .

الحـــــــل : تبعا لتعريف كل من (λ_h), $(\lambda_{Broglie})$

$$\lambda_h = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$
$$\lambda_{Broglie} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$
$$\lambda_h / \lambda_{Broglie} = \frac{3}{2\pi} \sim 0.5$$

(٧) الخصائص الديناميكية الحرارية لبلورة فى اطار القانون الاحصائى لماكسويل وبولتزمان :

منذ (١٨١٩) اوضح العالمان ديولنج وبيتى على اساس الديناميكا الحرارية التقليدية المُمثّل فى مبدأ تساوى تجزئ الطاقة على درجات الحرية بواقع ($^1/_2$ kT) لكل منها . أوضح هذان العالمان مايلى :

$$(C_V)_{\text{بلورة}} = \frac{\partial}{\partial T}[(\frac{1}{2}kT).(6N_{av})] = 3R \qquad (7.38)$$

وتوضّح المشاهدات التجريبية – عند درجات الحرارة العادية – صحة هذا القانون. ولكن عند درجات الحرارة المنخفضة وُجد أن الحرارة النوعية تقل قيمتها كثيرا عن ذلك . بل انها تقرب من الصفر (راجع شكل (٧–١)).

وفى محاولة لتفسير ذلك افترض العالم أينشتاين فى (١٩٠٧) اختزال جميع الترددات (ν_i) داخل البلورة – والمتوقع ان يكون عددها من ($i = 1$) الى ($i = 3N$) – حيث (N) عدد الجزيئات او الذرات داخل البلورة – الى تردد واحد (ν) مشترك لجميع الذرات وينتج عن الاهتزازة المستقلة لكل ذرة بالنسبة لموضعها المحدد داخل البلورة . معنى ذلك الفرض من جانب أينشتاين أن الطاقة الداخلية للبلورة :

$$(U)_{\text{بلورة}} = U_o + 3Nk(\frac{h\nu}{k})\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad (7-39)$$

(راجع معادلة (7-36)) – صفحة (٢٧٨)

$$\therefore (C_V)_{\text{بلورة}} = 3\, N_{av} k \left(\frac{h\nu}{k}\right)^2 \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2} \qquad (7-40)$$

وتسمى هذه المعادلة (7-40) "علاقة اينشتاين للحرارة النوعية للبلورات" ووجد انها تتفق – حتى درجة حرارة ٢٠ درجة كلفن – مع المشاهدات التجريبية.ولكن عند انخفاض درجات الحرارة عن هذه القيمة يلاحظ اختلافا كبيرا بين النظرية والتجربة . وهذا دعا العالم ديبّاى (١٩٢٧) التقدم بنموذج خاص بالبلورات مبنى على الفروض التالية:

- الجزيئات داخل البلورة كل منها مفرد الذرة ولكل منها مكان معين داخل الشبكة البلورية (ولذلك فهى تُعتبر مميزة عن بعضها).

- لايتحرك الجزئ داخل البلورة حركة انتقالية او حركة دورانية ولكن متاح له حركة تذبذبية فى ثلاث ابعاد حول مكانه المحدد له . معنى ذلك ان طاقة حركة الجزئ تتمثل فى: ($^1/_2\, m\, \omega^2\, q^2$) .

- تبعا لمفاهيم فيزياء ميكانيكا الكم فإن أى جزئ داخل البلورة عندما يُشار اثناء تذبذبه فى اتجاه معين فإنه لاينطلق منه اى طاقة فى اتجاه مخالف لاتجاه حركته الرئيسية. ومعنى ذلك امكانية فصل معادلة شرودنجر الى عدد (3 N) من المعادلات تقابل العدد الكلى للاحداثيات (3 N) التى تتبع العدد الكلى (N) للجزيئات فى الشبكة البلورية . كل من هذه المعادلات تمثل معادلة شرودنجر لمتذبذب توافقى بسيط ويؤدى حلها الى مستويات الطاقة :

$$\epsilon_i = nh\nu_i + \frac{1}{2}h\nu_i \qquad , \qquad (n = 0, 1, 2, ...)$$

$$Z = g_{or} \sum_{i=1}^{3N} e^{-(\epsilon_o + \sum \epsilon_i)/kT}$$

$$= g_{or} \sum_{i=1}^{3N} e^{-\epsilon_o/kT} . e^{-(n+\frac{1}{2})h_i/kT}$$

اذاً دالة بولتزمان (Z) للبلورة بأكملها عبارة عن (تذكر ان الجزيئات (N) معتبرة انها مميزة عن بعضها :

$$Z = g_{or} e^{-\epsilon_o/kT} \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-h\nu_i/kT}}{(1 - e^{-h\nu_i/kT})} \qquad (7-41)$$

حيث g_{or} = عدد الحالات الكمية المقابلة للاتجاهات المتاحة للذرات فى الشبكة البلورية (كل اتجاه يتم على مداه حركة تذبذبية معينة) .

ϵ_o = طاقة نقطة الصفر (بالمفهوم الكمى) - اى طاقة وضع .

وتبعا للنموذج الاحصائى لماكسويل وبولتزمان فإن التوزيع الاحصـــائى للـــذرات داخل البلورة والاكثر احتمالية هو :

$$N_i = \frac{g_{or}(3N)}{Z} \exp[-(\epsilon_o + \sum \epsilon_i)/kT] \qquad (7-42)$$

وبذلك يمكننا على نمط ما تم عمله بالنسبة للغاز تعيين الخصائص الديناميكية الحرارية للبلورة . ونكتفى فيما يلى بحساب الطاقة الداخلية (U) للبلورة والحرارة النوعية (C_V) تبعا لنموذج ديباى :

$$(U)_{\text{بلورة (ديباى)}} = U_o + h\sum_{1}^{3N} \nu_i (e^{h\nu_i/kT} - 1)^{-1}$$

$$= \left(\epsilon_o + \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2} \right) + h \sum_{i=1}^{3N} \frac{\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}$$

$$= \epsilon_o + h \int_0^{\nu_{max}} \left[\frac{\nu}{2} + \frac{\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] \left[\frac{9N_{av}}{\nu_{max}^3} . \nu^2 d\nu \right] \quad (7-43)$$

وهذه المعادلة تم الوصول اليها بان استبدل ديباى عملية الجمع بعملية تكامل مع افتراض ان الذبذبات داخل الوسط المتجانس الذى يمثل البلورة لها كثافة عددية (راجع معادلة (7-51') صفحة (٢٩٠)) فيما يخص الفوتونات – $(dN)_{vib}$ – تتناسب طرديا مع التردد :

$$(dN)_{vib} = C \nu^2 d\nu$$

حيث يعتمد ثابت التناسب (C) على حجم البلورة وسرعة الموجات . عندما يصل التردد لقيمته القصوى (ν_{max}) فإن العدد الكلى (N_{vib}) يصبح مساويا (3 N) – ويُعتبر هذا أهم اضافة تقدم بها ديباى على نموذج اينشتاين

$$\int_0^{\nu_{max}} (dN)_{vib} = 3N = \frac{C.\nu_{max}^3}{3}$$

باجراء التفاضل على معادلة (7-43) نحصل على الحرارة النوعية مـــع ثبـوت الحجم (C_V) للبلورة :

$$(C_V)_{\text{البلورة (ديباى)}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = (3N_{av}k) \int_0^{\nu_{max}} \left(\frac{3\nu^2}{\nu_{max}^3}\right) . \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \left(\frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}\right) d\nu \qquad (7-44)$$

وسوف يكون من المناسب تعريف متغير جديد لاجراء التكامل بالصورة التالية:

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad , \qquad x_{max} = \frac{h\nu_{max}}{kT} = \frac{\theta_D}{T} \qquad (7-45)$$

حيث θ_D درجة الحرارة المميزة لنموذج ديباى للبلورة .

وبذلك تصبح معادلة (7-44) كما يلى :

$$\frac{C_V}{3R} = \frac{3}{(\theta_D/T)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 . e^x}{(e^x-1)^2} dx \qquad (7-46)$$

وعند درجات الحرارة المرتفعة يصبح $((x^4 \ . \ e^x) / (e^x - 1)^2)$ مســاويا (x^2) وإذاً تعطينا (معادلة (7-44)) الآتى :

$$\frac{C_V}{3R} = \frac{3}{(\theta_D / T)^3} \cdot \frac{(\theta_D / T)^3}{3} = 1$$

أى أن :

$$C_V \Rightarrow 3\,R \qquad (7\text{-}17)$$

وهو قانون ديولنج وبيتى كما نعلم - شكل (٧-٢) .

أما عند درجات الحرارة المنخفضة (T تقرب من الصفر المطلق) فإن :

-(حيث يتم إجراء التكامل بالتجزئ)-

$$\frac{C_V}{3R} = \frac{3}{(\theta_D / T)^3} \int_0^{\theta_D / T} \frac{x^4}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$= \frac{3}{(\theta_D / T)^3} \left[\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4 \left(-\frac{1}{e^{\theta_D / T} - 1} \right) - \int_0^{\theta_D / T} \left(-\frac{1}{e^x - 1} \right) \left(4x^3 dx \right) \right]$$

شكل (٧-٢)
مقارنه بين تغير (C_V) مع (T) نظريا وتجريبيا
(لمادة الفضة)

$$\therefore \frac{C_V}{3R} = (4).\left(\frac{3}{(\theta_D/T)^3}\right).\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1}dx - \frac{3(\theta_D/T)}{(e^{\theta_D/T} - 1)} \qquad (7-48)$$

وحيث أن (T تقرب من الصفر) افتراضًا إذًا

$$\frac{3(\theta_D/T)}{(e^{\theta_D/kT} - 1)} \Rightarrow 0$$

$$, \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1}dx \rightarrow \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3!\zeta(4)$$

حيث دالة زيتا (ريمان) "$\zeta(4)$" عبارة عن :

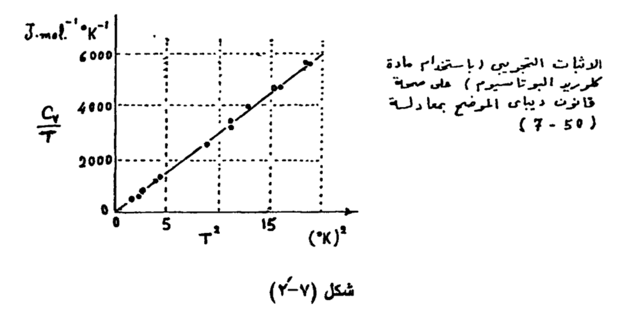
$$\zeta(4) = 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \ldots = \frac{\pi^4}{90} \qquad (7-49)$$

$$\therefore \frac{C_V}{3R} \rightarrow (4).\left(\frac{3}{(\theta_D/T)^3}\right)\left(\frac{(3!).(\pi^4)}{90}\right) = \frac{4\pi^2}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

$$= 77.9\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (7-50)$$

(أى أنه $(C_V/T) \propto T^2$ - راجع شكل (٧-٢')) .

وذلك لدرجات الحرارة المنخفضة (فى حدود $(T/\theta_D) < (4/100)$) ويوضح شكل (٧-٢') بعض نتائج نموذج ديباى .



شكل (٧-٢َ)

(ب) تطبيقات خاصة بالقانون الاحصائى لبوز واينشتاين :

من أهم الجسيمات التى تنطبق عليها الميكانيكا الاحصائية لبوزو واينشتاين هى الفوتونات – اى كمات الضوء – لذلك ربما يكون من المناسب قبل ان نبدأ دراسة بعض التطبيقات هذه أن نعيد صياغة القانون الخاص لعدد الحالات الكمية (معادلة (6-46) فى حيز الطور بحيث يناسب الفوتونات التى تتميز بأنها تتحرك بسرعة (c) وان كتلتها الساكنة تساوى صفرا.

لاتمام ذلك نستبدل الطاقة ($\in$) فى معادلة (6-46) فى حالة الجسيمات ($\in = p^2/2m$) بما يقابلها للفوتونات حيث طاقة الفوتون وكمية حركته الخطية تربطهما العلاقة :

$$\in = h\nu = pc \qquad (7\text{-}50)$$

فإذا عبّرنا عن الحالات الكمية المقابلة لمدى كمية الحركة $(p, p + dp)$ بـــالعدد $(g_p\,dp)$:

$$g_p dp = 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{p}{\sqrt{2m}} \cdot \frac{1}{2m} \cdot 2pdp$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \qquad (7-51)$$

وبعد التخلص من الكتلة (m) نُعبر عن p بدلالة التردد ν تبعا لمعادلة (7-50) .
وبذلك يكون عدد حالات الكم $(g_\nu\, d\nu)$ فى مدى التردد $(\nu, \nu + d_\nu)$:

$$g_\nu d\nu = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{h^2 \nu^2}{c^2} \cdot \frac{h}{c} d\nu \qquad (7-51')$$

وبما ان الفوتون يتميز بامكانية استقطابه فى حالتين من الاستقطـــــــــــــــاب
(↻) ، (↺):

$$\therefore g_\nu d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^3 d\nu \qquad (7-51,a)$$

(   )   قانون بلانك للتوزيع الطيفى لاشعاع الجسم تام الســـــواد :

تبعا لقانون بوز واينشتاين الاحصائى (معادلة (6-68)) :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\in_i - \mu)/kT} - 1} \qquad (6-68)$$

ويلاحظ أنه بالنسبة للجسيمات التى لاتتبع مبدأ باولى مثل الفوتونات ليـــس هنـــاك اهمية بالنسبة لتغير عدد الجسيمات المرتبط بدالة الجـــهد الكيميـــائى ولذلـــك توضـــع μ مساوية للصفر.

$$\therefore N_i = \frac{g_i}{e^{\in_i/kT} - 1} \qquad (7-52)$$

ولكن ($g_i , \in_i = h\nu$) نعوض عنها من معادلة (7-48) ونعبر عن N_i بـــالبديل N_ν

$$\therefore N_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

واذا كانت الطاقة التى تقع فى المدى $(\nu, \nu + d\nu)$ هـــى $(U_\nu d\nu)$ وتســـــــاوى : $(N_\nu . h\nu . d\nu)$

$$\therefore U_\nu d\nu = \frac{8\pi V}{C^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \qquad (7-53)$$

(($C \equiv c$) وَ صـ ٢٩٢)

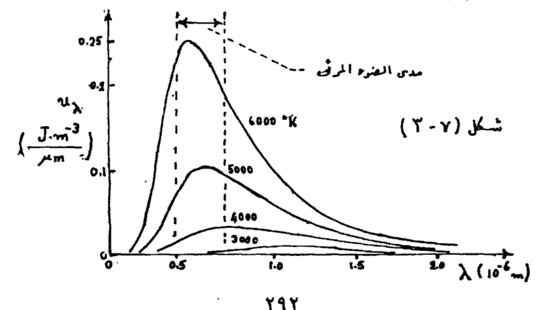
إذاً الكثافة الطيفية الاشعاعية $(u_\nu = U_\nu/V = \rho_\nu)$ فى وحدة المدى مــن الــتردد عبارة عن :

$$\rho_\nu = u_\nu = \frac{8\pi h}{C^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad (7-54)$$

وتُمثل معادلة (7-54) قانون بلانك الذى توصل اليه فى (١٩٠٠) عــن طريــق تحليل آخر . ويمكن كتابته بدلالة الطول الموجى $(\lambda = C/\nu)$ كما يلى :

$$u_\lambda d\lambda = 8\pi hC . \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{hC/\lambda kT}} \qquad (7-55)$$

حيث (u_λ) الكثافة الطيفية الاشعاعية فى وحدة المدى من الطول الموجى (شكل (٧-٣)).



شكل (٧ - ٣)

(٢) ضغط الاشعاع الصادر من الجسم تام السواد وقانون استيفان :

الصورة التى عليها اشعاع الجسم تام السواد داخل تجويف ما حيث درجة الحـرارة (T) تشبه الى حد كبير جدا صورة الغاز . فاذا اعتبرنا حجم التجويف (V) وانه مملـــوء بفوتونات ذات ترددات مختلفة ويتم انتقاء عينة منها تمثل بالمجموعة (N_ν) بـــتردد (ν) . كل فوتون طاقته إذا ($h\nu$) وسرعته بالطبع (c) وليس له كتلة ساكنة كما اتفقنا توا فكتلتـــه النسبية ناتجة كلية من سرعته ($m = h\nu/c^2$) . ولقد رأينا فى اطـــار النظريـــة الحركيـــة للغازات ان ضغط الغاز (P) عبارة عن :

$$P = \frac{1}{3}(\frac{N}{V}).(m.v_{rms}^2) \qquad (1-9)$$

إذاً لو افترضنا تطبيق هذه العلاقة على الفوتونات التى تردُّد كل منها (ν)

$$\therefore P_\nu = \frac{1}{3}(\frac{N_\nu}{V}).(\frac{h\nu}{c^2}).c^2 = \frac{1}{3}(\frac{N.h\nu}{V}) = \frac{u_\nu}{3}$$

وعلى ذلك يكون الضغط الكلى الناتج عن جميع نوعيـــات الفوتونـــات الموجـــودة داخل الحيز (V) عبارة عن :

$$P = \sum P_\nu = \sum \frac{u_\nu}{3} = \frac{u}{3} \qquad (7-56)$$

أى ان اشعاع الجسم تام السواد يحدد تماما بكل من : ضغط الاشعاع (P) وحجم الحيز اى حجم الاشعاع (V) ودرجة حرارة المادة التى فى حالة اتزان ديناميكى حرارى مع الاشعاع والتى يمكن ان تسمى درجة حرارة الاشعاع (T).

وبما اننا وجدنا ان اشعاع الجسم تام السواد يتم وصفه بالدوال الديناميكية الحرارية (T, V, P) إذاً يمكن معاملته كمجموعة استاتيكية بمعنى ان كل معادلة من المعادلات التى درسناها فى اطار الديناميكا الحرارية يمكن كذلك تطبيقها فى هذه الحالة . علـــى سـبيل المثال من معادلتى (5-28), (5-33) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \qquad (5-33')$$

$$\therefore u = T.\left(\frac{1}{3}\frac{du}{dT}\right) - \frac{u}{3}$$

$$\therefore \frac{du}{u} = 4.\frac{dT}{T}$$

$$\therefore u = b.T^4 \qquad (7-57)$$

وهى تتفق تماما مع قانون إستيفان[١] (راجع صفحة ٢٩٩) (هذه النتيجة توضح لنــا أن ضغط الاشعاع ($P = bT^4/3$) ويمكن اهماله عند ظروف سطح الارض وذلك علــى عكس ماهو موجود فى حيز النجوم حيث يصل ضغط الاشعاع الى قيم تفوق ضغط الغـاز العادى).

---

[١] Stefan

مثـــال (٧-٣):

مبتدئا بقانون بلانك بدلا لة التردد أو الطول الموجى استنتج كلا من :

(أ) قانون "رالى وجينز"[١] وقانون فين[٢] للتوزيع الاحصائى لطيف الاشعاع لجسم تــــام السواد .

(ب) قانون فين للازاحة .

(جـ) قانون بولتزمان (معادلة (7-57)).

الحـــــل :

(أ) قانون رالى وجينز يخص الحالة التى فيها الطول الموجى كبـــير ($\lambda \to \infty$) اذا قانون بلانك :

$$u_\lambda d\lambda = 8\pi hc.\frac{\lambda^{-5}}{e^{hc/\lambda kT} - 1}d\lambda$$

يمكننا كتابته كما يلى :

$$u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}.\frac{1}{(1 + \frac{hc}{\lambda kT} + ...) - 1}d\lambda$$

---

[١] Rayleight-Jeans

[٢] Wien

$\therefore u_\lambda \, d\lambda = 8\pi kT \lambda^{-4} \, d\lambda$ (قانون رالى وجينز) (7-58)

بينما قانون فين يخص الحالة التى فيها الطول الموجى صغير ($\lambda \to 0$) وعلى ذلك يمكننا تقريب المقدار ($[\exp(hc/\lambda kT)] - 1$) بإهمال الواحد الصحيح وبذلك تأخذ معادلة بلانك الصورة التالية :

$u_\lambda \, d\lambda = 8\pi hc \, . \, (1/\lambda^5) \, . \, e^{-hc/\lambda kT} \, d\lambda$ (قانون فين) (7-59)

(ب) قانون فين للازاحة :

فى شكل (٧-٣) رأينا أن المنحنى الخاص بالتوزيع الاحصائى لطيف اشعاع الجسم تام السواد – مع ثبوت درجة الحرارة (T) – يتميز بقيمه تمثل قيمة قُصوى للكثافة الاشعاعية (u_λ) فى وحدة المدى من الطول الموجى ، ويحدث ذلك مقابلا قِيمَة مُعينة للطول الموجى يرمز لها بالرمز (λ_{max}) وبتكرار إجراء التجربة للحصول على منحنيات مشابهة حيث يقابل كل منحنى درجة حرارة معينة لحيز الاشعاع لوحظ أن القيمة القصوى للكمية (u_λ) يحدث لها ازاحة ناحية الطول الموجى الاصغر كلما ارتفعت درجة الحرارة (مُعظمنا لاَحَظ أن جميع المواد عند تسخينها لدرجة التوهج فانها تظهر فى البداية حمراء التوهج ثم تأخذ فى الاصفرار) .

ولكى نتعرف على العلاقة بين (λ_{max}) لمنحنى معين ودرجة الحرارة (T) الخاصة بنتائجه نبدأ ثانية بمعادلة بلانك (معادلة (7-55)) فنلاحظ ان (u_λ) عبارة عن :

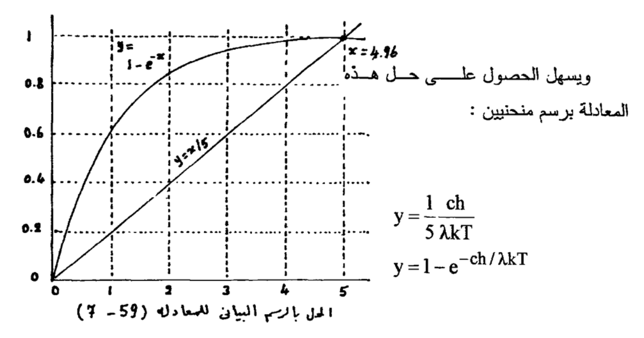
$$u_\lambda = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{e^{ch/\lambda kT} - 1}$$

وباجراء التفاضل على هذه الكمية بالنسبة للطول الموجى ومساواة الناتج بـــالصفر (حيث يقابل ذلك شرط وصول (u_λ) لقيمة قصوى) فإن :

$$\therefore \frac{d}{d\lambda}(8\pi ch)\left[\frac{\lambda^{-5}}{e^{ch/\lambda kT}-1}\right]=0 \quad , \quad (u_\lambda = \text{Maximum}) \text{ قيمة قصوى}$$

$$\therefore (\lambda^{-5})\left(\frac{1}{(e^{ch/\lambda kT}-1)^2}\right)\left(e^{ch/\lambda kT}\right)\left(-\frac{c\lambda^{-6}}{\lambda^2 kT}\right)-\frac{5\lambda^{-6}}{e^{ch/\lambda kT}-1}=0$$

$$\therefore 1-e^{-ch/\lambda kT}=\frac{1}{5}\frac{ch}{\lambda kT} \qquad (7-59)$$



ويسهل الحصول علـــى حـل هـذه المعادلة برسم منحنيين :

$$y=\frac{1}{5}\frac{ch}{\lambda kT}$$

$$y=1-e^{-ch/\lambda kT}$$

وبالطبع على المحور السينى (للمنحنيين) الكمية $(hc/5\ \lambda\ kT)$

شكل (٧-٣)

فتكون $(hc/\lambda_{max}kT)$ لها قيمة قصوى عند نقطة التقاء المنحنيين . وكمـــا هــو موضـــح بالشكل فإن :

$$\frac{hc}{\lambda_{max}kT}=4.96 \qquad (7.60)$$

$$\therefore \lambda_{max}.T=\frac{hc}{(4.96)k}=\frac{(6.63x10^{-34}).(3x10^{8})}{(4.96).(1.38x10^{-23})}=2.98x10^{-3}\text{metre}^{o}K \qquad (7.61)$$

من ضمن تطبيقات قانون فين (61-7) استخدامه فى الابحاث الفيزيائيـــة الفلكيـــة مثل تعيين درجات الحرارة على سطح نجم .

(جـ) قانون استيفـــان وبولتزمــــان :

باجراء التكامل على الكثافة الطيفية الاشعاعية فى وحدة المدى من الطول الموجـى (u_λ) نحصل على الكثافة الاشعاعية الكلية (اى مقدار الطاقة الكلية فى وحدة الحجوم مـــن حيز الاشعاع (الجدران المحددة لهذا الحيز فى حالة اتزان ديناميكى حرارى مع الاشـــعاع نفسه) .

$$u=\int_0^\infty u_\nu d_\nu=\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h_\nu/kT}-1}d\nu \qquad (7-62)$$

وسبق لنا مناقشة مثل هذا التكامل (راجع صفحة (٢٨٨)) أثناء دراســتنا لنمــوذج ديباى للبلورات . وبالاستفادة من معادلة (49-7) نجد أن معادلة (62-7) تختزل للصــورة التالية :

$$u = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3c^3}.T^4 \qquad (7-63)$$

وبأسلوب مشابه لما اتُّبع فى استنتاج معادلة (2-49) يمكـــن برهنـــة ان الكثافـــة الاشعاعية الكلية (u) مرتبطة بالانبعاث الاشعاعى (اى كمية الطاقة الاشعاعية المنبعثة من وحدة سطح جسم تام السواد فى الثانية الواحدة ($\Re_B$) بالعلاقة التالية :

$$\Re_B = \frac{c}{4}.u = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3c^2}.T^4 \qquad (7-64)$$

وهو قانون إستيفان وبولتزمان (اثبته عمليا استيفان فـــى (١٨٧٩) ثـــم اســـتنبطه بولتزمان نظريا فى (١٨٨٤) مستخدما اطار الديناميكا الحرارية الاحصائيـــة لماكســـويل) وفى معادلة (7-64) من المعتاد الاشارة الى مجموعة الثوابت فى الجـــانب الايمـــن لـــها بالرمز (σ) ويعرف بأنه ثابت استيفان . وبالتعويض المباشر عن هذه الثوابت يتضح أن:

$$\text{ثابت إستيفان} = \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3c^2}T^4$$

$$= \frac{(2).(3.14)^5.(1.38x10^{-23}J.^oK^{-1})^4}{(15).(6.63x10^{-34}J.sec)^3.((3x10^8 m.sec^{-1})^2} = 5.63x10^{-8}W.m^{-2}.^oK^{-4}$$

$$(7-65)$$

وهذه النتيجة تتفق مع القيمة التجريبية .

(٣) استنتاج قانون ديباى بتطبيق القانون الاحصائى لبوز وأينشتاين على "الفونونات" داخل البلورة :

سبق أن درسنا نموذج ديباى للبلورة ورأينا انه مبنى على فرض ان الذرات داخل الشبكة البلورية فى المادة الجامدة تتصف بحركة تذبذبية . وما نود اضافته هنا عن ما درسناه بهذا الخصوص هو إن تلك الحركة التذبذبية لكل درجة حريه منها يصاحبها انطلاق "كمات" تسمى فونونات[1] يمكن معاملتها باسلوب مشابه لما درسناه بالنسبة للفوتونات الا أن هناك فرق هام وهو ان الفونون ينتشر داخل البلورة بسرعة مختلفة تماما عن سرعة الضوء التى ينتشر بها الفوتون فى الفراغ . كذلك يتميز الفونون بمتوسط مسار حر داخل الشبكة البلورية (وكما حدث بالنسبة لاهمال هذه الحقيقة بالنسبة لجزيئات الغاز المثالى سوف نعتبر ان الفونونات تتحرك بحرية داخل الشبكة البلورية حيث تتم بسرعتين احداهما (^{V}D) وهى سرعة الحركة الموجية الطولية والاخرى ($^{V}D_t$) وهى سرعة الحركة الموجية المستعرضة . ويشبه الفونون الفوتون بأن طاقته عبارة عن حاصل ضرب ثابت بلانك فى التردد الخاص بالحركة التذبذبية للذرة . ويمكن اذا التعبير عن هذه الطاقة كما يلى :

$$\text{طاقة الفونون} = \frac{h}{2\pi} v_{D_l} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_l}$$

$$\text{طاقة الفونون} = \frac{h}{2\pi} v_{D_t} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_t}$$

(شكل ٧-٤) سرعتى انتشار الفونونات داخل الشبكة البلورية لمادة جامدة

---

[1] Phonons

$$\text{طاقة الفوتون} \quad = \frac{h}{2\pi} v_{D_\ell} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_\ell} \qquad (7-66,a)$$

و المعادلتان (7 - 66 , a) و (7 - 66 , b) تعطيان طاقة الفوتون
لنوعيتى حركة الفوتون الموجية

$$\text{طاقة الفوتون} \quad = \frac{h}{2\pi} v_{D_t} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_t} \qquad (7-66,b)$$

ويتضح من الرسم الموضح بصفحة (٣٠٠) والذى يمثل المعـــادلتين ,(7-66,b) (7-66,a) أن هناك "حالة كمية" مقابلة للعدد الموجى للحركة الموجيـــة الطوليـــة بجـــانب "حالتين كميتين" مقابلتان للعدد الموجى للحركة الموجية المستعرضة. وبالتوازى مع معادلة (7-48) للفوتونات فإن الكثافة العددية للحالات الكمية للفونونات فى مـــدى الوحـــدة مـــن الطاقة هو :

$$g_{\in} = \frac{4\pi V \in^3}{h^3}\left(\frac{1}{v_{D_\ell}^3} + \frac{2}{v_{D_t}^3}\right) \qquad (7-66)$$

ومرة أخرى نتذكر فرض ديباى ان التردد (v_{max}) يقابل الشرط ان العدد الكلـــى للحركات التذبذبية المتاحة يساوى ثلاثة امثال عدد الذرات فى البلـورة اى (3 N) وهــذا يعنى بالنسبة للفونونات أن (راجع صفحة (٢٨٥)):

$$\epsilon_{max} = h\nu_{max}$$

$$\therefore \int g_{\epsilon} d\epsilon = 3N = \int_0^{\epsilon_{max}} \frac{4\pi V \epsilon^2}{h^3}\left(\frac{1}{v_{D_\ell}^3} + \frac{2}{v_{D_t}^3}\right) d\epsilon$$

وهذه المعادلة تؤدى الى (فى حالة كَوْن أن T اصغر بكثير مـــن θ_D) الـــى (U) الطاقة الكلية للبلورة (مع إضافة – عند درجة الصفر المطلق حيث لايوجـــد فونونـــات – طاقة نقطة الصفر U_o):

$$\epsilon = \frac{9}{8} k\theta_D N + \frac{3}{5}\pi N k \theta_D \left(\frac{T}{\theta_4}\right)^4$$

حيث U_o تم حسابه من :

$$U_o = \int_0^{\epsilon_{max}} \frac{4\pi V \epsilon^2}{h^3}\left(\frac{1}{v_{D_\ell}^3} + \frac{1}{v_{D_t}^2}\right) \cdot \left(\frac{\epsilon}{2}\right) d\epsilon \qquad (7-67)$$

$$\therefore C_v = \frac{12}{5}\pi^4 N_{av} k \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (7-68)$$

وهى تقابل معادلة ديباى التى ناقشناها بعيدا عن التوزيع الاحصـــائى للفونونـــات (راجع معادلة (7-50) صفحة (٢٨٨)و شكل (٧ - ٢′) وشكل (٧ - ٢) .

(جـ) بعض التطبيقات للقانون الاحصائى لفيرمى وديراك :

(١) سلوك جسيمات غاز يتبع مبدأ باولى عند درجات الحرارة المنخفضة :

(مثال لذلك غاز الالكترونات الحرة التى تتحرك "بحرية" داخل الشبكة البلورية لقطعة من معدن):

من معادلة (6-58) – راجع صفحة (٢٥٢) – التى تُعبر عن القانون الاحصائى لفيرمى وديراك يتضح ان فى هذه الحالة :

$$\frac{N_i}{g_i} = \rho_i = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} + 1} \qquad (7-69)$$

حيث : (ρ_i) متوسط إشغال الجسيمات (N_i) للحالات الكمية (g_i) المتاحة والمنتمية جميعا لمستوى الطاقة (حركة انتقالية) ϵ_i بينما (μ) ترمزلدالة الجهد الديناميكى الحرارى الكيميائى وهى تعتمد اعتمادا مباشرا كما اتضح من قبل على عدد الجسيمات وتغير تركيزها العددى من نقطة الى أخرى داخل المادة (راجع صفحتى (٢١٠) و (٢١١) ومعادلتى(5-32) ,(5-33). ولو ان هذه الدالة بالطبع تتغير بتغير درجة الحرارة الا اننا فى معرض حديثنا هنا سنعتبر انها ثابتة وتساوى قيمتها عند درجة الصفر المطلق ولذلك سيرمز لها بالرمز (μ_0) وسبب ذلك كما سيتضح فيما بعد ان التغير بين $(\mu)_{T=0}$, $(\mu)_{T>0}$ لايتعدى نسبة (٠,٠١). ثم بعد ذلك نناقش تغيرها مع تغير (T). (راجع صفحات (٣٠٩) و (٣١٢) و (٣١٣) ومعادلة (7-82)).

ونستطيع الآن التوصل مباشرة الى قانون توزيع الجسيمات (وتسمى حينئذ "الفيرميونات") تبعا لطاقة الحركة الانتقالية للجسيم وذلك بالاستعانة بمعادلة (6-47)

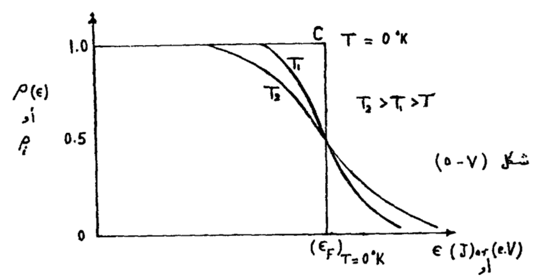
للحصول على عدد الجسيمات المتاح لها ان تشغل (g_i) للحالات الكمية وتتميز بطاقة حركة انتقالية فى المدى من $(\in_i)$ الى $(\in_i + d_i)$:

$$dN_i = \frac{2\pi g_i V}{h^3}.(2m)^{\frac{3}{2}}.\frac{\sqrt{\in_i}\, d\in_i}{e^{(\in_i-\mu_o)/kT}+1} \qquad (7-70)$$

ومعنى ذلك ان مجموع طاقات الحركة الانتقالية $(\in_{tot})$ عبارة عن :

$$\in_{tot} = \int_0^\infty \in_i \, dN_i = \int_0^\infty \frac{2\pi g_i V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{\in_i^{\frac{3}{2}}\, d\in_i}{e^{(\in_i-\mu_o)/kT}+1} \qquad (7-71)$$

ويوضح شكل (٧-٥) ثلاث منحنيات تم رسمها على اساس معادلة (7-70) مقابلة لثلاث درجات حرارة $[T_2 > T_1 > T (= 0^oK)]$ ومنه نفهم النقاط التالية :



شكل (٧-٥)

تغير متوسط إشغال الحالات الكمية مع طاقة الحركة الانتقالية للالكترون الحر داخل معدن لثلاث درجات حرارة مختلفة

- بالنسبة للمنحنى $(T = 0^{o}K)$ يلاحظ مايلى :

فانه لقيم $(\in_1)$ اقل من (μ_o) :

$$e^{\frac{\epsilon_o - \mu_o}{kT}} = e^{-\infty} = 1/e^{\infty} = ZERO$$

$$, \therefore \rho_i = \frac{1}{0+1} = 1 \qquad (7-72)$$

بينما لقيم $(\in_i)$ اكبر من (μ_o) :

$$\rho_i = \frac{1}{e^{\infty}+1} = 0 \qquad (7-73)$$

- بالنسبة للمنحنى $(T_1 > T)$ نجد الجزء المقابل للنقطة (C) يبدأ فى تحولـــــه مـــن ركن قائم الزاوية الى "منحنى" اكثر سلاسة وكلما زادت قيمة درجـــــة الحـــرارة يقـــرب المنحنى نفسه من منحنى ماكسويل وبولتزمان .

من ذلك – ومن معادلة (72-7) بذاتها – نستطيع ان نعرف (μ_o) بأنها تمثل "قمة مستويات الطاقة التى يتم شغلها عند درجة الصفر . وتعطى (μ_o) رمز $(\in_F)$ حيث تسـمى "مستوى فيرمى" فى التوزيع الاحصائى للجسيمات التى تتبع مبدأ باولى . وفى اطار هـــذا المبدأ يمكننا فهم كيف ان الجسيمات فى درجة الصفر المطلق تتصف بطاقة حركة مداهـــا من الصفر الى قمة $(\in_F)_{T=0}$ وانها تشغل جميع الحالات الكمية المتاحة بنسبة مائـــة فـــى المائة كما يلى :

لنفرض ان حيزا ما كان فارغا استقبل الجسيم الاول من تلك الجسيمات عند درجة $(T = 0^oK)$. بالطبع سوف يشغل هذا الجسيم "الاول" الحالة الكمية المقابلة لادنى طاقـــة. ثم باضافة الجسيم الثانى لايستطيع ان يشارك الجسيم الاول فى شغل هذه الحالـــة (غـــير مسموح بذلك تبعا لقاعدة باولى) فيضطر ان يشغل الحالة الكمية الثانية المتاحة عند درجـــة $(T = 0\ ^oK)$. وبنفس النمط يشغل الجسيم الثالث الحالة الكمية الثالثة وهكـــذا . وبذلـــك يتضح لماذا جسيم مفرد فقط يشغل الحالة الكمية المقابلة لطاقة مساوية للصفر بينما جميـــع الجسيمات الاخرى لابد وان تشغل الحالات الكمية المقابلة لمستويات طاقة اكبر من الصفر . ومعنى ذلك ان متوسط طاقة الحركة ($\bar{\in}$) اكبر من الصفر (حتى عند درجة الصفـــر المطلق). وهو متوسط لمدى يبدأ من الصفر الى قيمة كبرى محددة (تقابل $(\in_F)_{T=0}$) عنـــد درجة الصفر المطلق .

فى ضوء هذه الحقيقة يمكننا إذاً التعبير عن معادلة (7-71) كما يلى على فـــرض ان درجة الحرارة تساوى الصفر المطلق (مع الاستغناء عن الدليل (i) :

جدول يلخص بعض الجسيمات ونوعيتها بالنسبة للقانون الاحصائى الكمى الذى تتبعه.

الفيرميونات	الليبتونات	وهذه تشمل جسيمات النيوترينو والالكترون والميون وتشـــارك فـــى جميـــع الظواهر النووية الضعيفة والكهرومغناطيسية .
	الباريونات	وهى تشمل البروتون والنيوترون والهيبرون بأنواعه المختلفة وتشارك فى بناء المادة والتفاعلات النووية بنوعيها والكهرومغناطيسية .
	الكواركس	وهى تشمل اربع نوعيات تدخل فى بناء الباريونات وقد تم اكتشاف آخرها فـــى مارس (١٩٩٧).
البوزونات	الفوتونات	وطاقاتها تغطى المدى $(10^{-7}\ eV)$ الى $(10^{+18}\ eV)$ وتشـــارك فـــى جميـــع التفاعلات الحيوية والكيميائية والكهرومغناطيسية والنووية .
	الفونونات	وهى كمات الذبذبات داخل الشبكة البلورية للمادة الجامدة .
	الميزونات والجلونات	وهى اكثر من (٢٠٠) نوعية تدخل فى تنظيم التفـــاعلات النوويـــة بنوعيـــها والتفاعلات الكهرومغناطيسية .

$$\epsilon_{tot} = \int_{o}^{\infty} \epsilon \, dN_{\epsilon}$$

$$= \int_{o}^{(\epsilon_F)_{T=0}} \epsilon \, d\epsilon + \int_{(\epsilon_F)_{T=0}}^{\infty} \epsilon \, d\epsilon = \int_{o}^{(\epsilon_F)_{T=0}} \epsilon \, d\epsilon + 0$$

$$= \frac{2\pi.(g=2).V.(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}.(1). \int_{o}^{(\epsilon_F)_{T=0}} \epsilon^{\frac{3}{2}} \, d\epsilon$$

$$\therefore \epsilon_{tot} = \frac{12V(2m)^{\frac{3}{2}}}{5h^3} \left((\epsilon_F)_{T=0}\right)^{\frac{5}{3}} \qquad (7-74)$$

وبما أن العدد الكلى (N) للجسيمات (الالكترونات) ثـابت معنـى ذلـك امكانيـة استخدام معادلة (7-70) على الوجه التالى لحساب $(\epsilon_F)_{T=0}$ وهى قيمـة الطاقـة التـى يتحرك بها الجسيم داخل الغاز الالكترونى الحر فى الشبكة البلورية للمعدن والتـى تقـابل اعلى مستوى اشغال للحالات الكمية المتاحة عندما تكون درجة حرارة المعـدن تسـاوى الصفر المطلق $(T = 0\ ^oK)$:

$$N = \left[\frac{4\pi V(2m)^{\frac{2}{2}}}{h^3}\right]. \int_{o}^{(\epsilon_F)_{T=0}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \, d\epsilon \qquad (7-75)$$

$$\therefore \frac{3h^3N}{8\pi V} = (2m)^{\frac{3}{2}}.((\in_F)_{T=0})^{\frac{3}{2}}$$

$$\therefore (\in_F)_{T=0} = \frac{h^2}{2}(\frac{3N}{8\pi V})^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2}{2m}(\frac{3n_e}{8\pi})^{\frac{2}{3}} \qquad (7-76)$$

حيث (n_e) عدد الالكترونات "الحرة" فى وحدة الحجـــوم مـــن الشـــبكة البلوريـــة للمعدن.

من هذه النتيجة يتضح ان مستوى فيرمى [$((\in_F)_{T=0})$] لايعتمد على حجـــم عينـــة المعدن أو شكلها ويعتمد فقط على كيفية تزاحم الالكترونات "الحرة" بجوار بعضها داخـــل المعدن من ناحية اخرى فان القيمة المتوسطة $(\bar{\in})_{T=0}$ لطاقة الحركـــة الانتقاليـــة لـــهذه الالكترونات عند درجة الصفر المطلق عبارة عن :

$$(\bar{\in})_{T=0} = \frac{1}{N}\int_{o}^{(\in_F)_{T=0}} \in dN_{\in}$$

$$= \frac{4\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{N.h^3}\int_{o}^{(\in_F)_{T=0}}\left[\frac{\in^{\frac{3}{2}}\, d\in}{e^{(\in-\in_F)/kT}+1}\right]_{T=0}$$

$$= \frac{1}{N}.(\frac{2}{5}).\left(\frac{4\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\right).\in^{\frac{5}{2}} \qquad (7-77)$$

ولكن من معادلة (7-76) العدد الكلى N للالكترونات الحرة بدلالة $((\epsilon_F)_{T=0})$ هو:

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3}\left(2m(\epsilon_F)_{T=0}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad (7-78)$$

إذاً بالتعويض عن (N) فى (7-77) نحصل على :

$$(\bar{\epsilon})_{T=0} = \frac{3}{5}(\epsilon_F)_{T=0} \qquad (7-79)$$

والآن ماذا يحدث عند رفع درجة حرارة المعدن الى درجة حرارة الغرفة (على فرض $kT = 0.026\ eV, T = 300\ ^oK$). نلاحظ انه بوضع $(\epsilon = (\epsilon_F)_{T=0})$ فى معادلة (7-69) نحصل على :

$$\left(\rho(\epsilon)\right)_{\epsilon=(\epsilon_F)_{T=0}} = \frac{1}{e^{(0/kT)}+1} = \frac{1}{1+1} = 0.5 \qquad (7-80)$$

هذه الملاحظة البسيطة ربما نضيف بها معنى فيزيائى جديد لمستوى فيرمى (بجانب انه قمة مستويات الطاقة التى تم اشغالها عند درجة الصفر المطلق) هو ان عند المستوى $((\epsilon_F)_{T=0})$ تكون نسبة اشغال الحالات الكمية فى حالة درجات الحرارة $(T > 0)$ تساوى (٠.٥). وموضح بشكل (٧-٥) المنحنى المقابل لدرجة حرارة $(T > 0^oK)$ حيث يلاحظ ان المنحنيين $(T > 0\ ^oK, T = 0\ ^oK)$ يختلفان فقط بالقرب من

المستوى ($(\in_F)_{T=0}$) وتقل قيمــة $(\rho(\in))_{T>0}$ عــن قيمــة واحــد صحيــح (أى $(\rho(\in)_{T=0})$) بقدر بسيط ويتشابه هذا الجزء من المنحنى مع الجزء الاخير مــن منحنــى توزيع ماكسويل وبولتزمان . وسوف يسهل تبيان ذلك اكثر بالتحليل العددى البسيط التالى:

ليكن : ($\in = 1, (\in_F)_{T=0} = 5.5, kT = 0.025$) الكترون فولت .

$$\therefore (\rho(\in))_{T>0} = \frac{1}{e^{-(4.5/0.025)}+1} = \frac{1}{e^{-180}+1} = \frac{1}{0+1} = 1.0$$

بينما لو كان $\in = 5.0$ eV :

$$\therefore (\rho(\in))_{T>0} = \frac{1}{e^{-(0.5/0.025)}+1} = \frac{1}{0.135+1} = 0.881$$

أما فى حالة أن ($\in > (\in_F)_{T=0}$) والفرق بينهما ($\in - (\in_F)_{T=0}$) اكبر بكثيــر من (kT) – حيث يتشابه هذا الجزء من منحنى توزيع (فيرمى وديراك) مع الجزء الاخيــر من منحنى توزيع (ماكسويل وبولتزمان) – فقد اوضــح كل مــن ماكروجــال وســتونر (١٩٢٩) وسايتز (١٩٤٠) – بعد اجراء التكاملين فــى معــادلتى (7-70)، (7-71) ان مستوى فيرمى والقيمة المتوسطة لطاقة الحركة الانتقالية للالكترون الحر داخــل المعــدن عبارة عن:

$$(\in_F)_{T>0} = (\in_F)_{T=0}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{(\in_F)_{T=0}}\right)^2\right] \qquad (7-81)$$

(راجع حل مثال (٧-٤) بصفحة (٣١١)) .

أى ان ($(\epsilon_F)_{T>0}$) تنقص قليلا عن ($(\epsilon_F)_{T=0}$) كلما زادت درجـــة الحــرارة (T) . فى نفس الوقت القيمه المتوسطه ($(\bar{\epsilon}_F)_{T>0}$) عبارة عن :

$$,(\bar{\epsilon})_{T>0} = (\bar{\epsilon})_{T=0}\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}}\right)^2\right] \qquad (7\text{-}82)$$

أى أن ($(\bar{\epsilon})_{T>0}$) تزيد قليلا عن $(\bar{\epsilon})_{T=0}$ كلما زادت درجة الحرارة – عنـد درجة حرارة $T = 300\ ^{o}K$ لاتمثل هذه الاختلافات اكثر من ٠,٠٠٠٠ من القيـــم عنـد درجة حرارة الصفر المطلق – ويمكن فى معظم الاحيان اعتبار الآتى :

$$(\epsilon_F)_{T=0} = (\epsilon_F)_{T>0} = \epsilon_F \qquad (7\text{-}83)$$

$$[(\bar{\epsilon}_F)_{T=0}]_{\text{الالكترونات الحرة داخل الشبكة البلورية لمعدن}} = (\bar{\epsilon})_{T>0} = \bar{\epsilon}_e \qquad (7\text{-}84)$$

مثـــال (٧-٤):

استنتج معادلة (7-81) التى تربط بين مستوى فيرمى (ϵ_F) لطاقة الالكترونـــات الحرة – وهى فى نفس الوقت دالة الجهد الديناميكى الحرارى – ودرجة حـــرارة المعـدن (T) .

الحـــــل :

بما ان العدد الكلى للالكترونات الحرة فى الشبكة البلورية للمعدن ثـــابت اذا مـــن معادلة (7-70) يتضح لنا الآتى :

$$N_e = \int_0^{(\epsilon_F)_{T=0}} \rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}}V}{3h^3}(\epsilon_F)_{T=0}^{\frac{3}{2}}$$

$$= \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}}V}{3h^3}\int_0^{\infty}\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}}V}{3h^3}\int_0^{\infty}\frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}d\epsilon}{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/kT}+1}$$

$$= \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}}V}{3h^3}\left[\sum_i^{\infty}\frac{\epsilon_i^{\frac{1}{2}}}{e^{(\epsilon_i-\epsilon_F)/kT}+1}\right]$$

$$= \frac{8(2m)^{\frac{3}{2}}V}{3h^3}\left[1+\frac{1}{8}\pi^2\left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T>0}}\right)^2+\dots\right](\epsilon)_{T>0}^{3/2}$$

$$\therefore\ (\epsilon_F)_{T=0}^{\frac{3}{2}} = (\epsilon_F)_{T>0}^{\frac{3}{2}}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T>0}}\right)^2+\dots\right]$$

وبما أن $(kT/(\epsilon_F)_{T>0})$ اصغر بكثير من واحـــد صحيـــح إذا يمكننـــا اســـتبدال $((\epsilon_F)_{T>0})$ التى بين القوسين فى الحد الثانى بالكمية $((\epsilon_F)_{T=0})$:

$$\therefore (\epsilon_F)^{3/2}_{T=0} = (\epsilon_F)^{3/2}_{T>0}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}}\right)^2+\ldots\right]$$

$$\therefore (\epsilon_F)^{3/2}_{T>0} = (\epsilon_F)^{3/2}_{T=0}\Big/\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}}\right)^2+\ldots\right]$$

$$= (\epsilon_F)^{3/2}_{T=0}\left[1-\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}}\right)^2+\ldots\right]$$

$$\therefore (\epsilon_F)_{T>0} = (\epsilon_F)_{T=0}\left[1-\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}}\right)^2+\ldots\right]^{\frac{2}{3}}$$

$$\therefore (\epsilon_F)_{T>0} = (\epsilon_F)_{T=0}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}}\right)\right]$$

وهى نفس معادلة (7-81) التى سبق التنويه عنها بصفحة (٣١٠).

مثـــال (٧- ٥):

إذا علم ان كثافة معدن الفضة ($\rho_{Ag} = 10.5 \times 10^3\ kg/m^3$) والوزن الجزيئـــى لها ($M_{mole} = 108\ kg$) وان كل ذره من هذا المعدن تشارك بالكترون واحد فـــى الغـــاز الحر الالكترونى الذى يتحرك داخل الشبكة البلورية لهذا الفلز . احسب كلا من :

(i) الكثافة العددية للغاز الالكترونى (n_e) فى معدن الفضة .

(ii) مستوى فيرمى للطاقة $(\in_F)_{T=0^\circ K}$) الانتقالية للالكترون الحر فى معـــدن الفضـــة عندما تكون درجة حرارة المعدن تساوى الصفر المطلق .

(iii) مستوى فيرمى عند درجة حرارة ($T = 300^\circ K, (\in_F)_{T>0^\circ K} - (300^\circ K)$).

(iv) دالة ضغط الغاز الالكترونى ونسبتها للضغط الجوى المعتاد .

(v) دالة الانتروبيا للغاز الالكترونى عند درجة الصفر المطلق .

(vi) دالة الانتروبيا له عند درجة $(T = 300\ ^\circ K)$.

(vii) الحرارة النوعية الغاز الالكترونى (C_V) ونسبتها للحرارة النوعية لغاز مثـــالى آحـــادى الذرة .

(viii) النسبة بين درجة الحرارة (T_F) المقابلة لمستوى فيرمى ودرجة الحرارة (T_{DGN}) المقابلة لعدم الانتماء (أو الانتكاسية) .

الحـــــل :

(i) بتطبيق العلاقة :

$$n_e = \frac{\text{(كثافة المعدن) . (تكافؤ المعدن) . (عدد أفوجادرو)}}{\text{(الوزن الجزيئى الكيلوجرامى للمعدن)}}$$

نحصل على الكثافة العددية للغاز الالكترونى فى معدن الفضة :

$$n_e = \frac{\rho_{Ag} . N_{avo}}{M_{mole}}$$

$$= \frac{(1.05 \times 10^4).(6.02 \times 10^{23}).(10^3)}{(108)} \quad \text{electrons/(metre)}^3$$

$$= 5.85 \times 10^{28} \quad elect.\ m^{-3}$$

(ii) اقصى قيمة لطاقة الحركة الانتقالية للالكترون الحـــر $((\epsilon_F)_{T=0°K})$ فـــى درجـــة الصفر المطلق (معادلة (7-76)) – $(m = m_e)$:

$$(\epsilon_F)_{T=0°K} = \frac{h^2}{2m_e}\left(\frac{3n_e}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$= \frac{(6.63x10^{-34})^2}{(2x9.1x10^{-31})}\left(\frac{3x10^{28}}{8x3.14}\right)^{\frac{2}{3}} = (2.42 \times 10^{-37}).(4.11 \times 10^{18})$$

$$= 9.95 \times 10^{-19} \quad J = 6.2190 \quad eV \qquad (7.80)$$

(iii) عند $(T = 300\ °K)$ بتطبيق المعادلة :

$$(\epsilon_F)_{T>0°K} = (\epsilon_F)_{T=0°K}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{(\epsilon_F)_{T=0}}\right)^2\right]$$

$$\therefore (\epsilon_F)_{T=300°K} = (9.95x10^{-19})\left[1 - \frac{(3.14)^2}{12}\left(\frac{(1.38x10^{-23})(300)}{(9.95 \times 10^{-19})}\right)^2\right]$$

$$= 9.9483x10^{-19} J = 6.2189 \quad eV \qquad (7.81)$$

(iv) باعتبار الغاز الالكترونى الحر فى المعدن (تبعا لنموذج فيرمى) غاز مثالى ضغـط تبعا لمعادلة (9-1) عبارة عن :

$$(P)_{\text{الغاز الحر الالكترونى}} = \frac{1}{3} m_e \frac{N}{V} . v_{rms}^2$$

$$= \frac{2}{3} n_e . \bar{\epsilon} = \frac{2}{3} n_e (\frac{3}{5} \epsilon_F) \qquad (7.82)$$

$$\therefore (P_e) = (\frac{2}{5}).(5.85 \ x 10^{28}).(9.95 x 10^{-19}) = 2.33 \ x 10^{10} \text{Pascal}$$

$$, \frac{(P)_e}{(P)_{atm}} = \frac{2.33 \ x 10^{10}}{1.01 x 10^5} = 2.17 \ x 10^5 \ P_{atmosphere} \qquad (7.83)$$

(ولنفكر للحظة فى هذه النتيجة الخاصة بمعدن الفضة والآية الكريمة : " وأنزلنا الحديد فيه بأس شديد " صدق الله العظيم – كما ان الابحاث الخاصة بالاشعة الكونية منذ (١٩٦٩) أوضحت ان انوية ذرات معدن الحديد تسقط من الفضاء الخارجى الى سطح الارض بمعدل نواه (أو ايون حديد) واحدة لكل سنتيمتر مربع فى الدقيقة الواحدة).

(v) بما أن دالة التوزيع للالكترونات تبعا لنموذج فيرمى وديراك

$$(N_\epsilon / g_\epsilon = (\exp [(((\epsilon - \epsilon_F) / kT)) + 1])$$

داخل الشبكة البلورية للمعدن عند درجة الصفر المطلق تساوى الوحدة (راجع معادلة (7-72) إذا الاحتمالية الديناميكية الحرارية لهذا التوزيع يساوى الوحدة أيضا وعلى ذلك (من معادلة بولتزمان (4-52) فان دالة الانتروبيا عند درجة الصفر المطلق تساوى صفرا . (هذه النتيجة تتفق تماما مع فرض نيرنست أو مايطلق عليه القانون الثالث للديناميكا الحرارية والذى ينص على ان اى تغير

ديناميكى حرارى لأى مادة عند درجة الصفر المطلق هو تغـــير متمــيز بثبــات الانتروبيا – والتفسير الاحصائى هو الوحيد الذى يوضح لنا هذه النتيجة).

(vi) بما ان (معادلة (4-14)) عند تطبيقها على الغاز الالكترونى $(dV = 0)$

$$(dS)_{\text{الغاز الحر الالكترونى}} = \frac{dQ}{T} = \frac{dU_e}{T} + 0 = \frac{dU_e}{T}$$

حيث الطاقة الداخلية للغاز الالكترونى (U_e) عبارة عن :

$$(U)_{\text{الغاز الحر الالكترونى}} = U_e = N_e.(\bar{\epsilon}) = N_e.(\frac{3}{5}.(\epsilon_F)_{T>0})$$

$$= \frac{3N_e.(\epsilon_F)_{T=0°K}}{5}\left[1 + \frac{5\pi^2k^2}{12(\epsilon_F)^2_{T=0}}.T^2\right] \qquad (7-84)$$

$$\therefore (dU)_e = \frac{3N_e.(\epsilon_F)_{T=0}}{5}\left[0 + \frac{5\pi^2k^2}{12(\epsilon_F)^2_{T=0}}(2TdT)\right]$$

$$\therefore (dS)_e = \frac{\pi^2N_ek^2}{2(\epsilon_F)_{T=0}}.dT$$

$$\therefore (S)_{\text{الغاز الحر الالكترونى فى الشبكة البلورية للمعدن}} = \frac{\pi^2k^2T}{2(\epsilon_F)_{T=0}}.N_e \qquad (7-85)$$

ولكن العدد الكلى (N_e) للالكترونات المشتمل عليها الغاز الالكترونى فى المعـــدن مرتبط بمستوى الطاقة لفيرمى عند درجة الصفر المطلق بالعلاقة التالية :

$$(\epsilon_F)_{T=0} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N_e}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$\therefore N_e = \frac{8\pi V.(\epsilon_F)_{T=0}.(2m_e)^{\frac{3}{2}}}{3h^2} \qquad (7-86)$$

وبالتعويض بهذه النتيجة فى معادلة (7-85) :

$$\therefore (S)_{\text{الغاز الالكترونى}} = \frac{4\pi}{3}.\frac{V}{h^3}.(2m_e)^{\frac{3}{2}}.k^2.T \qquad (7-87)$$

وفى حالة اختيار $(V = 1\ m^3)$ ودرجة حرارة $(T = 300\ ^oK)$:

$$((S)_e)_{T>0^oK} = \frac{(4x3.14x1)}{3(6.63x10^{-34})^3}.(2x9.1x10^{-31})^{\frac{3}{2}}.(1.38x10^{-23})^2.(300)$$

$$= 2.02 \times 10^{13} \qquad (J.^oK^{-1})_{\text{وحدة الحجم}}$$

(vi) لحساب $(C_V)_e$ نستفيد من المعادلة الخاصة بتعريفها

$$[\ ((\partial U_e/\partial T)_V)_{mole}\ ]$$

حيث $(U)_e$ فى حالة " مول " واحد من الغاز الالكترونى $N_e = N_{avo}$ فى معادلة : (7-84)

$$((C_V)_e)_{mole} = \left(\frac{\pi^2}{2}\right).(N_{avo}).(k).\left(\frac{kT}{(\in_F)_{T=0}}\right) \qquad (7-88)$$

$$= \frac{(3.14)^2.(6.02x10^{23}).(1.38x10^{-23})^2.(300)}{(2).(9.95x10^{-19})}$$

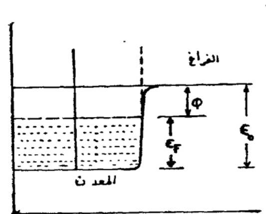
$$= 0.0857 \qquad \text{J/mole}$$

وبما ان $(C_V)_{\text{الغاز المثالى}}$ عبارة عن $(3\ R/2)$ اذا :

$$\frac{((C_V)_e)_{mole}}{(C_V)_{\text{غاز مثالى}}} = 0.0069 \qquad (7-89)$$

وهذه النتيجة يتضح منها ان – فى المدى $(kT << \in_F)$ – $(C_V)_{\text{الكترون واحد}}$ أقل بكثير من النتيجة الكلاسيكية $(3\ kT/2)$ ويفسر ذلك انه بسبب مبدأ باولى الذى تتبعه الالكترونات حيث فى درجات الحرارة المنخفضة للمعدن هناك قصور فى حرية حركة الالكترونات لأن الحرارة المكتسبة تفيد فقط الالكترونات القريبة فى مستويات طاقاتها من المستوى $(\in_F)$.

(٢) معادلة دشمان وريتشارد صن، للانبعاث الكهروحرارى من معدن :



ϵ_0 هو الفرق فى الطاقة بين الكترون فى حالة "سكون" داخل المعدن والكترون فى حالة سكون فى الفراغ .

$\epsilon_F = (\epsilon_F)_{T=0}$ يمثل قمة اشتغال الحالات الكمية لمستوى المشترك من الطاقة حيث جميع المستويات ادناه مشغوله بينما جميع المستويات اعلاه غير مشغوله أى فارغة .

$\varphi = \Phi =$ الفرق $(\epsilon_0 - \epsilon_F)$

شكل (٧-٦)

مثال شائع حولنا لهذه الظاهرة وهى الانبعاث الكهروحرارى للفتيلة المعدنية للمصباح الكهربى .

والآن نود حساب معدل الانبعاث للالكترونات من سطح معدن الفتيلة هذه عند تسخينها وهى موجودة داخل الحيز المغلق للمصباح . وبالطبع نفترض ان التوزيع الاحصائى لمستويات الطاقة (ϵ) للالكترونات داخل المعدن محدد تبعا لقانون فيرمى وديراك (معادلة (7-70) . ولكن خارج المعدن فانها توجد بندره كافية مكونة غاز الكترونى . وهذه الندرة تسمح بمعاملة هذا الغاز فى اطار قانون بولتزمان وماكسويل :

$$N_j = \frac{1}{e^{\epsilon_j/kT}} = e^{-\epsilon_j/kT}$$

وكما هو موضح بالشكل اعلاه : بسبب التجاذب بين الالكترونات والأيونات في داخل المعدن فان هذا يستدعى بذل شغل ($\in_o$) لازاحة الالكترون بعيدا عن الشبكة البلورية (جزء من هذا الشغل يستمد من طاقة حركة الالكترون داخل الشبكة البلورية).

وباختيار صفر مقياس الطاقة كما هو موضح فإن طاقة الالكترون المنطلق يبدأ قياسها عند ($\in_o$) .

إذا عدد الالكترونات التى انطلقت فى الحيز (N_i) ومنتمية لمستوى طاقة ($\in_i$) عبارة عن :

$$N_i = e^{-(\in_o + \in_i - \in_F)/kT} \qquad (7-90)$$

واذا تم تعريف دالة الشغل (ϕ) بانها الشغل اللازم لازاحة الكترون من مستوى طاقة الالكترون داخل المعدن (تبعا لنموذج فيرمى وديراك) :

$$\phi = \in_o - \in_F \qquad (7-91)$$

$$\therefore N_i = e^{-(\phi + \in_i)/kT} = e^{-\phi/kT} . e^{-\in_i/kT} \qquad (7-90')$$

وعند حدوث اتزان ديناميكى حرارى بين الالكترونات داخل المعدن وخارجه فهذا يعنى :

التيار المنبعث متجها الى وحدة مساحة = التيار المتجه داخل المعدن

حيث يتم حساب التيار المتجه داخلها للمعدن كما يلى :

عدد الحالات الكمية فى المـــــدى $(P_x, P_x + dP_x)$ و $(P_y, P_y + dP_y)$ و $(P_z, P_z + dP_z)$ عبارة عن :

$$dN = \frac{(V).(dP_x dP_y dP_z)}{h^3} \qquad (7-92)$$

وبما ان الحركة المغزلية $(S = ½ (h/2\pi))$ للالكترون ينتج عنها " انفــلاق كــل حالة من هذه الى حالتين كميتين إذا

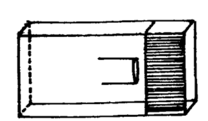
$$(dN_e) = 2.(dN).N_i$$
$$= \frac{2V}{h^3}.e^{-\phi/kT}e^{-P^2/2mkT}dP_x dP_y dP_z$$

وبفرض ان الكثافة العددية للالكترونات $(n_e = (N_e/V))$ فـــإن متوســط التيــار الالكترونى المتجه ناحية المعدن فى حالة الاتزان الديناميكى الحــرارى المقــابل لدرجــة حرارة $((T))$:

$$I_e = \overline{e.n_e.v_x} = \frac{e}{m}\overline{n_e.P_x}$$

حيث تتم عملية اخذ المتوسط على جميع حالات كمية الحركة .

وبما ان الالكترونات التى تســتطيع اختراق السطح الى داخل المعدن هى التـــى تتميز بكمية حركة $P_x > 0$ (راجع الشــكل المجاور)



$$\therefore I_e = \frac{e}{m} \cdot \frac{2e^{-\phi/kT}}{h^3} \int_o^{\infty} P_x dP_x \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-P^2/2mkT}$$

$$= \frac{4\pi em(kT)^2}{h^3} e^{-\phi/kT}$$

$$= \frac{(4\pi).(1.6x10^{-19}).(9.1x10^{-31}).(1.38x10^{-23})^2}{(6.63)^3(10^{-102})} .T^2 e^{-\phi/kT}$$

$$= (1.2 \times 10^6 \quad Amp.\, m^{-2}.°K^{-2}) e^{-\phi/kT} \qquad (7.93)$$

وهى معادلة داشمان ريتشارد صن للانبعاث الكهروحرارى .

(٣) تفسير باولى لظاهرة "البارامغناطيسية" فى بعــض المعــادن (مثــل الصوديــوم والليثيوم) باستخدام القانون الاحصائى لفيرمى وديراك :

جميع المواد عندما تكون فى مجال مغناطيس خارجى يحدث للمدارات الالكترونية بذراتها حركة نتونية (تبعا لنموذج لامور) ينتج عنها استحداث عزم مغناطيسى اضافى فــى الاغلفة الالكترونية للذرات يعمل على اعاقة المجال المغناطيسى الخارجى الذى تسبب فــى

استحداثه (بمفهوم قاعدة لنز). هذه الظاهرة هى المعروفة بإسم الديامغناطيسية وتتمثل بسالبية القابلية المغناطيسية (χ) حيث :

$$(\chi)_{\text{ديا مغناطيسية}} = \frac{I}{H} = -\frac{n.e^2.\mu_o}{6m}\sum_{i=1}^{z}\overline{r_i^2} \qquad (7-94)$$

حيث (n) الكثافة العددية للذرات ، (μ_o) النفاذية المغناطيسية للفراغ ، (e) شحنة الالكترون ، (m) كتلته ، (r_i) متوسط بعد الالكترون رقم (i) عن نواه ذرته الأم التى عدد الالكترونات بها عبارة عن (z) من الناحية النظرية هذه الظاهرة سمه لكافة المواد الا انها من الناحية العملية القياسيّة لاتظهر الا فى تلك الحالات التى يكون فيها العزم المغناطيسى الكلى للذره مساويا للصفر فى غياب مجالات مغناطيسية خارجية .

من ناحية اخرى فان بعض المواد تكون القابلية المغناطيسية "الاجمالية" لها كمية موجبة وتعرف هذه المواد بالبارامغناطيسية . ولقد فسر باولى هذه الخاصية فى حالة المعادن (١٩٢٧) بتطبيق القانون الاحصائى لفيرمى وديراك على النحو التالى :

لو افتُرض أن طاقة الالكترون فى غاز فيرمى وديراك داخل المعدن يعتمد على كمية الحركة المغزلية له ($S = \pm h/4\pi$) بمعنى أنه عندما تكون قطعه من المعدن موجودة داخل مجال مغناطيسى خارجى شدة فيضه ($B = \mu_o H$) حيث (H) شدة المجال فان كل الكترون عزم المزدوج المغناطيسى المرتبط بحركته المغزلية سوف تكون له طاقة وضع ($+\mu_B.B$) أو ($-\mu_B.B$) تبعا اذا كان عزمه المغناطيسى معاكسا لاتجاه B أو موازيا له – على التوالى – حيث μ_B كالمعتاد هو "مغنيتون بُوهر"[١] ويساوى :

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} \qquad (7-95)$$

---

١ Bohr

بالتعويض فى معادلة (7-76) يكون متوسط الاشغال للحـــالات الكميــة $(n_i)_{\uparrow\uparrow}$ $= N_i/g_i)$ للالكترونات التى طاقة كل منها $(\epsilon_i - \mu_B.B)$ عبارة عن (($(n_i)_{\uparrow\uparrow}$)):

$$(n_i)_{\uparrow\uparrow} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu_B B - \epsilon_F)/kT} + 1} \qquad (7-96)$$

بينما بالنسبة للالكترونات التى طاقة كل منها $(\epsilon_i + \mu_B B)$ عبارة عن($(n_i)_{\uparrow\downarrow}$))

$$(n_i)_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i + \mu_B B - \epsilon_F)/kT} + 1} \qquad (7-97)$$

(سوف نعتبر $\epsilon_F = (\epsilon_F)_{T=0} = (\epsilon_F)_{T>0}$).

من هاتين المعادلتين يتضح انه ولو ان قبل تعرض عينة المعدن لتـــأثير المجــال المغناطيسى الخارجى (B) كان الاتزان الديناميكى الحرارى مصحوبـــا بتســاوى عــدد الالكترونات التى حركتها المغزلية $(S = + \frac{1}{2} h)$ لعدد الالكترونات التى حركتها المغزلية $(S = - \frac{1}{2} h)$ تغير هذا الاتزان الى جانب زيادة فى العدد ((n)) عن العــــــــدد ((n)) وهذا يعنى استحداث عزم مغناطيسى محصل فى اتجاه (B) نفسه عبارة عــن $(I)_{\text{بارا}}$ لكل وحدة حجم من العينة :

$$(I)_{\text{بارا مغناطيسية}} = \frac{1}{V}\left\{\sum_i \left[(n_i) \quad - (n_i) \quad \right]\mu_B\right\} \qquad (7-98)$$

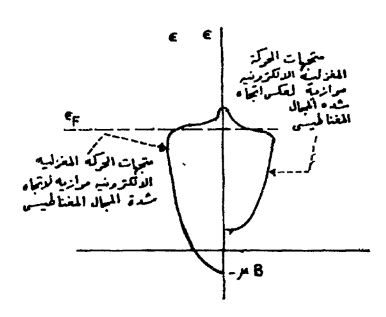
حيث (V) حجم العينة .

$$\therefore (I)_{\substack{\text{بارا}\\\text{مغناطيسية}}} = \frac{\mu_B}{V}\sum_i\left[\frac{1}{e^{(\epsilon_i-\mu_B B-\epsilon_F)/kT}+1}-\frac{1}{e^{(\epsilon_i+\mu_B B-\epsilon_F)/kT}+1}\right]$$

وفى حالة مجال مغناطيسى شدة فيضه (B) ليست بالكبيرة جدا يمكن التعبير عــن (I) كما يلى :

$$(I)_{\substack{\text{بارا}\\\text{مغناطيسية}}} = -\frac{2\mu_B^2 B}{V}\sum_i\frac{\partial}{\partial \epsilon_i}\left(\frac{1}{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/kT}+1}\right) \quad (7-99)$$

وباستبدال عملية الجمع بعملية تكامل :



$$\therefore (I)_{\text{بـــارا مغناطيسية}} = -\frac{2\mu_B^2 B}{V}\left(\frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{2\pi h^3}\right)\int_0^\infty \sqrt{\epsilon}\,\frac{\partial}{\partial \epsilon}\left(\frac{1}{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/kT}+1}\right) d\epsilon$$

$$= \frac{2\mu_B^2 B}{V}\left(\frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{2\pi h^3}\right)\cdot\int_0^\infty \frac{(1/\sqrt{\epsilon})}{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/kT}+1} d\epsilon$$

$$= \frac{2\mu_B^2 B}{V}\cdot\left(\frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{2\pi h^3}\right)\cdot\sqrt{\epsilon_F}$$

$$= \frac{3}{2}\frac{N}{V}\frac{\mu_B^2 B}{\epsilon_F}$$

$$\therefore (\chi)_{\text{بـــارا مغناطيسية}} = \frac{I}{H} = \frac{I\mu_o}{B} = \frac{3n_e\cdot\mu_B^2\cdot\mu_o}{2\,\epsilon_F} \qquad (7\text{-}100)$$

وهى نتيجة نظرية تتفق مع القياسات العملية وكانت جميع المحـــاولات باســـتخدام النظرية التقليدية قد فشلت لتحقيق مثل هذا التوافق الذى تحقق باستخدام نمـــوذج فـــيرمى وديراك .

قائمة بأسماء المراجع الرئيسية التى استفاد منها المؤلف

فى إعداد الكتاب الحالى

1. H. Allen and R. Maxwell, "A Text-Book of Heat" (Macmillan, 1950).
2. G. Baym, "Lectures on Quantum Mechanics" (Benjamin, 1969).
3. H. Bethe and R. Jakiw, "Intermediate Quantum Mech." (Addison, 1968).
4. R. Courant and D. Hilbert, "Meth. Of Math. Phy." (Inters., 1953).
5. F. Crawford, "Thermodynamics and St. Phys." (Harcourt, 1963).
6. N. Davidson, "Statistical Mechanics" (McGraw-Hill, 1962).
7. D. Dekerk, "Handbuch der Physik" Vol. 15 (Springer, 1965).
8. A. Dekker, "Solid State Physics" (Macmillan, 1975).
9. M. Dole, "Int. to Statist. Thermodynamics" (Prentice, 1954).
10. E. Fermi, "Thermodynamics" (Chicago, 1965).
11. R. Feynman, R. Leighton, M. Sands "The Feyn, Lect." (Addison, 1965).
12. R. Fowler, "Statistical Mechanics" (Oxford, 1929).
13. H. Ghaleb, F Hassan, M. Falah, "X-Ray Powder Method" (1973).
14. M. Haworton, "Engineering Thermodynamics" (Van Nost., 1962).
15. C. Hecht, "Stat. Therm. & Kin. Theory" (Freeman, 1990).
16. W. Heitler, "The Quantum Th. Of Radiation" (Oxford, 1954).
17. G. Joos, "Theoretical Physics" (Hafner, 1958).

18. C. Kittel, "Int. To Solid St. Phy." (Wiley, 1966).

19. L. Landau and E. Lifshitz, "Quant. Mech." (McGraw-Hill, 1968).

20. L. Landau and E. Lifshitz, "Statistical Phy." (Addison, 1969).

21. J. Lee, F. Sears, D. Turcotte, "Stat. Thermod." (Addison, 1963).

22. J. Mayer, "Equilibrium St. Mech." (Pergamon, 1968).

23. J. Mayer and M. Mayer, "Stat. Mech." (Wiley, 1977).

24. J. McDougall and E. Stoner, "Phil. Trans., A237, 67 (1929)".

25. A. Munster, "Statistical Therm." (Springer, 1969).

26. J. Orear, "Physics" (McGraw-Hill, 1979).

27. W. Panofsky and M. Phillips, "Class. Elect" (Addison, 1965).

28. D. Park, "Int. to the Quantum Theory" (McGraw-Hill, 1974).

29. A. Preston, "Theory of Heat" (Longmans, 1940).

30. D. Quarrie, "Statistical Mechanics" (Harper, 1976).

31. T. Read and K Gubbins, "Appl. St Mech" (McGraw-Hill, 1973).

32. F Reif, "Statistical and Thermal Phy." (McGraw-Hill, 1965)

33. B. Roberts, "Heat and Thermodynamics" (Oxford, 1935)

34. M. Saad, "Engineering Thermodynamics" (Prentice, 1965).

35. F. Sears, "Thermodynamics" (Addison, 1952).

36. F. Seitz, "Modern Theory of Solids" (McGraw-Hill, 1940).

37. A. Sommerfeld, "Therm. And Stat. Mech." (Acad. P., 1956).

38. R. Swalin, "Thermod. Of Solids" (Wiley, 1962).

39. R. Tolman, "Statistical Mech" (Oxford, 1939).

40. A. Wilson, "Therm. And Stat. Mech." (Cambridge, 1960).

41. B. Yavorsky and A. Detlaf, "Han. Of Phys." (Mir, 1972).

42. M. Zemansky and Van Ness, "Basic Eng. Therm." (McGraw, 1961).

43. ا.د. محمود الشربينى "اساسيات الديناميكا الحرارية" (١٩٥٩).

44. ا.د. محمود غريب "مقدمة للديناميكا الحرارية" (١٩٦٠).

45. ا.د. عبد الرحمن فكرى حسن "مقدمة للديناميكا الحرارية" (١٩٦٨).

46. ا.د. عبد الهادى كامل ، ا.د. عبد الرحمن فكرى "النظرية النسبية" (١٩٨٠).

47. ا.د. عبد الهادى كامل، ا.د. عبد الرحمن فكرى "ميكانيكا الكم (١)" (١٩٨٩).

48. ا.د. عبد الهادى كامل، ا.د. عبد الرحمن فكرى "ميكانيكا الكم (٢)" (١٩٩٢).

تم بفضل الله سبحانه وتعالى

عبد الرحمن فكـــرى حســـن

القاهـــرة

كلية الهندسة – جامعة عين شمس

٢٧ رجـــب ١٤١٩

١٦ نوفمبـــر ١٩٩٨

رقم الايداع بدار الكتب
١٩٩٨/١٧٣٨١
الترقيم الدولي .I.S.B.N
977-0770-1

دار الحكيم لطباعة الأوفست
٤٦ ش التعاون بمدينة الجندول الزاوية الحمراء
ت ٤٢٣٨٠٤٠

